

# Photoelektronenspektroskopische Untersuchung der elektronischen Struktur dünner Lithiumkobaltoxidschichten

vom Fachbereich  
Material- und Geowissenschaften  
der Technischen Universität Darmstadt

genehmigte  
**Dissertation**

zur Erlangung des akademischen Grades  
des Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)

von  
**Dipl.-Ing. David Ensling**  
aus Darmstadt

Darmstadt 2006  
D17

Ausgeführt unter der Betreuung durch

Dr. Andreas Thißen  
Oberflächenforschung  
TU Darmstadt

Prof. Wolfram Jaegermann  
Oberflächenforschung  
TU Darmstadt

Referent:	Prof. Wolfram Jaegermann
Korreferent:	Prof. Lambert Alff

Tag der Einreichung:	10.07.2006
Tag der mündlichen Prüfung:	11.09.2006

Für meine Familie  
und Julia

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>5</b>
<b>2</b>	<b>Allgemeine Grundlagen</b>	<b>13</b>
2.1	Interkalationsbatterien . . . . .	13
2.1.1	Die Sony-Zelle . . . . .	13
2.1.2	Der Lade-/Entladevorgang . . . . .	14
2.1.3	Die Zellspannung . . . . .	15
2.1.4	Batteriekenngößen . . . . .	17
2.2	Interkalationsverbindungen . . . . .	18
2.2.1	Lithiierte Übergangsmetalloxide . . . . .	19
<b>3</b>	<b>Eigenschaften lithierter Übergangsmetalloxide</b>	<b>21</b>
3.1	Die $\text{LiMO}_2$ Struktur . . . . .	21
3.1.1	HT- $\text{LiCoO}_2$ (O3-Phase) . . . . .	21
3.1.2	LT- $\text{LiCoO}_2$ . . . . .	23
3.2	Die elektronische Struktur von $\text{LiCoO}_2$ . . . . .	24
3.3	Die Interkalationsreaktion von $\text{LiCoO}_2$ . . . . .	25
3.3.1	Einfluss auf die Struktur . . . . .	27
3.3.2	Elektronische Struktur: Der Metall-Isolator-Übergang . . . .	31
3.3.3	Kristallfeldaufspaltung in Kobaltoxiden . . . . .	33
<b>4</b>	<b>Modelle der elektronischen Struktur von Übergangsmetalloxiden</b>	<b>37</b>
4.1	Mott-Hubbard- und Ladungstransferisolatoren . . . . .	37
<b>5</b>	<b>Dünnschichtbatterien</b>	<b>45</b>
5.1	Präparation und Eigenschaften dünner $\text{LiMO}_2$ -Schichten . . . . .	45
5.1.1	Einfluss der Temperatur . . . . .	45
5.1.2	Einfluss des Arbeitsdrucks und der Gaszusammensetzung . .	47
5.1.3	Kationenordnung . . . . .	48
5.1.4	Sputtereffekte . . . . .	49
5.2	Schichtwachstum und Textur . . . . .	50
5.2.1	Textur durch mechanische Verspannungen . . . . .	51
5.2.2	Einfluss der Temperatur . . . . .	52
5.2.3	Einfluss der Art des Substrats . . . . .	52
5.2.4	Einfluss der Wachstumskinetik . . . . .	53
5.3	Elektrochemisches Verhalten . . . . .	53
5.3.1	Einfluss der Textur auf die Interkalationskinetik . . . . .	54

5.4	Degradationsmechanismen . . . . .	55
5.4.1	Modifikation der elektrochemischen Eigenschaften durch Beschichtung und Substitution . . . . .	56
5.5	Technologische Aspekte: Tieftemperaturabscheidung . . . . .	58
5.5.1	Weitere Methoden der Dünnschichtpräparation von $\text{LiMO}_2$ . . . . .	59
<b>6</b>	<b>Grundlagen Methoden</b>	<b>61</b>
6.1	Schichtdeposition . . . . .	62
6.1.1	Rf-Magnetron-Kathodenzerstäubung (Sputtern) . . . . .	62
6.1.2	Thermisches Verdampfen . . . . .	64
6.2	Photoelektronenspektroskopie (PES) . . . . .	65
6.2.1	Physikalisches Prinzip . . . . .	65
6.2.2	Experimentelles . . . . .	76
<b>7</b>	<b>Experimentelles</b>	<b>81</b>
7.1	UHV-Apparaturen I: Charakterisierung . . . . .	81
7.1.1	DAISY-Mat . . . . .	81
7.1.2	SOLIAS . . . . .	82
7.1.3	Synchrotron-Apparaturen . . . . .	83
7.2	UHV-Apparaturen II: Präparation . . . . .	85
7.2.1	Depositionskammer . . . . .	85
7.2.2	Elektrische Zyklierkammer . . . . .	87
7.2.3	Elektrochemische Glaszelle . . . . .	87
7.3	Weitere experimentelle Anmerkungen . . . . .	88
7.3.1	Parameter der Präparation . . . . .	88
7.3.2	Übersicht der Parameter . . . . .	89
7.3.3	Bereich der präparativen Bedingungen . . . . .	92
7.3.4	Sputter-Target . . . . .	92
7.3.5	Substratmaterialien . . . . .	93
7.3.6	Elektrochemische Charakterisierung . . . . .	93
<b>8</b>	<b>Strukturelle Charakterisierung der <math>\text{LiCoO}_2</math>-Dünnschichten</b>	<b>95</b>
8.1	Röntgenbeugung . . . . .	95
8.2	Raman-Spektroskopie . . . . .	102
8.2.1	Identifizierung von Kristallstruktur und Symmetrie der $\text{LiCoO}_2$ -Phasen . . . . .	102
8.2.2	Informationen über die Kationenordnung aus Raman-Spektren	106
8.2.3	Verunreinigungsphase $\text{Co}_3\text{O}_4$ . . . . .	114
<b>9</b>	<b>Weitere Charakterisierung</b>	<b>119</b>
9.1	Rasterelektronenmikroskopische Analyse dünner $\text{LiCoO}_2$ -Schichten . . . . .	119
9.2	Elektrochemische Untersuchung der $\text{LiCoO}_2$ -Schichten . . . . .	122
9.2.1	Mögliche Ursachen für die Degradation . . . . .	127

<b>10 XPS-Analyse der chemischen und elektronischen Eigenschaften</b>	<b>133</b>
10.0.2 Identifizierung von Lithiumfremdphasen . . . . .	135
10.1 Analyse und Optimierung der chemischen Eigenschaften . . . . .	145
10.1.1 XPS Analyse der Rumpfniveaus . . . . .	148
10.1.2 Analyse des Valenzbandbereichs . . . . .	160
10.1.3 Einfluss des Ar:O <sub>2</sub> -Verhältnisses auf die Schichtzusammensetzung . . . . .	168
<b>11 Resonante Photoelektronenspektroskopie an LiCoO<sub>2</sub>-Schichten</b>	<b>181</b>
11.1 Resonante Photoelektronenspektroskopie (ResPES) . . . . .	181
11.1.1 Photoemissionsendzustände . . . . .	181
11.1.2 ResPES: Experimentelles Vorgehen . . . . .	189
11.1.3 ResPES: Ergebnisse und Diskussion der Daten . . . . .	192
11.1.4 CIS-Messungen . . . . .	195
<b>12 Röntgenabsorptionsspektroskopie an LiCoO<sub>2</sub>-Schichten</b>	<b>199</b>
12.1 Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS) . . . . .	199
12.1.1 Physikalisches Prinzip . . . . .	199
12.2 Röntgenabsorptionsfeinstruktur (XAFS) . . . . .	202
12.2.1 Datenanalyse im EXAFS-Bereich . . . . .	204
12.3 Strukturelle Informationen (EXAFS) . . . . .	207
12.3.1 EXAFS-Analyse der O K-Kante . . . . .	208
12.3.2 Präparative Auswirkungen auf die lokale Struktur . . . . .	212
12.3.3 Einfluss des Interkalationsgrades von Li <sub>1-x</sub> CoO <sub>2</sub> . . . . .	217
12.3.4 Simulationssoftware FEFF8 . . . . .	221
12.4 Nahkantenfeinstruktur (XANES) . . . . .	225
12.4.1 O K-Kante . . . . .	227
12.4.2 Co L-Kante . . . . .	229
12.4.3 Li K-Kante . . . . .	231
12.4.4 Bestimmung der Bandlücke von LiCoO <sub>2</sub> . . . . .	234
12.4.5 Vergleich XAS und SXPS . . . . .	236
12.5 XANES-Analyse an dünnen LiCoO <sub>2</sub> -Schichten . . . . .	236
12.5.1 Einfluss der Präparationsbedingungen . . . . .	236
12.6 SXPS- und XANES-Analyse der Interkalationsreaktion von LiCoO <sub>2</sub> . . . . .	242
12.6.1 Einfluss des Lithiumgehaltes auf die Nahkantenstruktur . . . . .	242
12.6.2 SXPS-Analyse der Interkalationsreaktion von Li <sub>1-x</sub> CoO <sub>2</sub> . . . . .	250
<b>13 Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>259</b>
13.1 Präparation und Analyse der Dünnschichtproben . . . . .	260
13.1.1 Analyse der Oberflächenchemie . . . . .	260
13.1.2 Strukturelle Eigenschaften . . . . .	262
13.1.3 Morphologie . . . . .	263
13.1.4 Elektrochemisches Verhalten . . . . .	264
13.1.5 Eigenschaften der LiCoO <sub>2</sub> -Oberfläche . . . . .	265

13.2 Elektronische Struktur . . . . .	266
13.2.1 Analyse der besetzten Zustände . . . . .	266
13.2.2 Analyse der unbesetzten Zustände . . . . .	267
13.2.3 Übersicht der besetzten und unbesetzten Zustände . . . . .	268
13.2.4 Änderung der elektronischen Struktur mit der Deinterkalationsreaktion . . . . .	270
13.2.5 Mechanismus der Degradation: Instabilität bei tiefer Deinterkalation („ <i>blocking layer</i> “) . . . . .	271
13.3 Ausblick . . . . .	272
13.3.1 Synthese: PE MOCVD . . . . .	272
13.3.2 Oberflächenbeschichtungen („ <i>Coatings</i> “) . . . . .	273
13.3.3 Degradation: <i>in-situ</i> -Aufbau . . . . .	273
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>275</b>
<b>Anhang</b>	<b>287</b>
<b>Publikationen</b>	<b>I</b>
<b>Danksagung</b>	<b>III</b>
<b>Eidesstattliche Erklärung</b>	<b>V</b>
<b>Lebenslauf</b>	<b>VII</b>

# 1 Einleitung

In den meisten portablen elektronischen Geräten kommen heutzutage Lithiumionenakkumulatoren zum Einsatz. Die aktiven Komponenten einer solchen Interkalationsbatterie umfassen Anoden- und Kathodenmaterialien sowie einen ionenleitenden Elektrolyten, der den Transport der Lithiumionen zwischen den Elektroden ermöglicht. In der Regel handelt es sich hier um Systeme, bei denen die Kathode aus interkalationsaktiven Pulvermaterialien mit verschiedenen Additiven besteht. Diese Zusatzkomponenten sind im wesentlichen Stoffe, die einerseits den elektrischen Kontakt der einzelnen Körner und die mechanische Stabilität der gesamten Kathode gewährleisten und andererseits aber keine Barriere für den Li-Ionentransport darstellen sollen.

Zum Laden einer solchen Batterie wird durch Anlegen einer äußeren Spannung zwischen den Elektroden das Alkalimetall (Li) aus der Kathode ausgelagert (Deinterkalation) und nach dem Transport durch den Elektrolyten in die Anode eingelagert (Interkalation). Beim Entladen erfolgt hingegen die erneute Einlagerung (Reinterkalation) in die Kathode. Die Interkalationsreaktion ist, abhängig vom Materialsystem, begleitet von reversiblen als auch irreversiblen strukturellen Änderungen, ebenso wie von Änderungen der elektronischen Struktur des Materials. In sekundären, d.h. wiederaufladbaren Interkalationsbatterien wird der reversible Bereich der Ein- und Auslagerung genutzt. Die Triebkraft für die Interkalationsreaktion, aus der sich die Batteriespannung ergibt, ist die Differenz des chemischen Potentials des Lithiums in Anode und Kathode.

Der Vorteil von Interkalationsbatterien gegenüber anderen Systemen (Bleiakku, NiCd, Ni-MH) ist im Wesentlichen die hohe Arbeitspannung und Kapazität sowie die daraus resultierende hohe spezifische und volumetrische Energiedichte.

Die Kathodenmaterialien, die in Interkalationsbatterien verwendet werden, gehören in der Regel den Übergangsmetalloxiden der Materialklasse  $\text{AMO}_2$  ( $\text{M} = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}$ ;  $\text{A} = \text{Alkali}$ ) an. Gegenüber anderen Interkalationsmaterialien zeichnen diese Oxide sich durch eine hohe Arbeitsspannung und Stabilität aus.

Die ersten kommerziellen Lithiumionenzellen sind bereits 1990 von Sony in den



Markt eingeführt worden und finden heutzutage Anwendung in vielen Produkten. Neben ihrem etablierten Einsatz in portablen elektronischen Geräten (Laptops, Mobiltelefone, Digitalkameras, usw.) ist auch der zukünftige Einsatz in hybriden Elektrofahrzeugen (HEV, „*Hybrid Electric Vehicles*“) vorgesehen.

Als aktives Kathodenmaterial der Sony-Zelle fungierte schichtartig aufgebaute Lithiumkobaltoxid ( $\text{LiCoO}_2$ ), das auf Grund seiner hohen Energiedichte (ca. 125 Wh/kg, 440 Wh/l[1]), der hohen reversiblen Kapazität (140 mAh/g) und einer erreichbaren Batteriespannung von über 4 V zu den wichtigsten Kathodenmaterialien zählt. Im Bereich der Batterieanwendungen besitzt  $\text{LiCoO}_2$  noch immer 95% Marktanteil. Auf Grund des hohen Co-Preises von etwa 20–50 \$/kg im Zeitraum vom 2003–2006 (Ni 16–20 \$/kg) zielen viele Untersuchungen auf eine Kostenreduktion durch Substitution ab, ohne auf die vorteilhaften Eigenschaften verzichten zu müssen. Dies wurde teilweise durch den Einsatz einer Mischung aus  $\text{LiCoO}_2$  und  $\text{LiNiO}_2$  erreicht, die zu substituierten  $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Co})\text{O}_2$ -Materialien führt. Diese Kathoden weisen zwar nicht alle positiven Eigenschaften von  $\text{LiCoO}_2$  auf, lassen sich aber kostengünstiger produzieren. Als besonders vielversprechend werden in aktuellen Untersuchungen auch die Materialien  $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn})\text{O}_2$  und  $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Al})\text{O}_2$  angesehen, die eine höhere Betriebssicherheit gewähren (unbedingt erforderlich in HEV-Anwendungen), allerdings wiederum auf Kosten der Energiedichte. In diesem Zusammenhang können auch die Olivine  $\text{LiMPO}_4$  ( $\text{M} = \text{Fe}, \text{Ni}, \text{Co}$ ) genannt werden, die neben einer guten Sicherheit/Stabilität ebenfalls eine hohe Zyklenstabilität aufweisen. Als 5V-Kathodenmaterialien werden ferner die substituierten Spinelle der Klasse  $\text{LiMn}_{2-z}\text{M}_z\text{O}_4$  ( $\text{M} = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Fe}$ ) gehandelt.

Die Untersuchung und Entwicklung von Interkalationsmaterialien für diese Anwendungen ist nach wie vor ein bedeutendes Thema der Materialforschung. Trotz der seit langem erreichten Produktreife besteht für die Optimierung und das Verständnis dieser Systeme noch immer großer Forschungsbedarf, da ein tiefgehendes wissenschaftliches Verständnis der Funktionsweise und die Degradationsmechanismen bisher nicht erlangt wurde und daher die gezielte Produktentwicklung behindert wird. Insbesondere für Kathodenmaterialien wird das Potential für die Optimierung hoch eingeschätzt. Neben der Kostenreduktion steht vor allem die Verbesserung der kalendarischen Lebensdauer sowie der Zyklenstabilität im Vordergrund.

Neuere Entwicklungen sind unter anderem im Bereich der Miniaturisierung zu finden bzw. zielen auf die Integration dieser Batterien. Großes Anwendungspotential haben diese Dünnschichtsysteme als Stromversorgung in „*MEMS*“, „*Smart Cards*“

oder implantierbaren medizinischen Geräten. Hier zeichnet sich deutlich ab, dass Dünnschichtbatterien in Zukunft immer mehr an Bedeutung gewinnen. Als Schlagwort ist in diesem Zusammenhang der Begriff „*on-chip power supply*“ zu nennen. Bei dieser Technologie ist in der Regel notwendig, auf einen flüssigen Elektrolyten zu verzichten und die Miniaturisierung im Hinblick auf die Dicke voranzutreiben. Daher wurden Mikrobatterien, die komplett aus Festkörpermateriale aufgebaut sind, 1995 erstmals von Bates *et al.* gefertigt [2]. Die aktiven Komponenten dieser sogenannten „*all-solid state*“ Batterien bestehen aus einer  $\text{LiCoO}_2$ -Kathode, dem Festkörperelektrolyten LiPON (Lithiumphosphoroxynitrid) und einer metallischen Lithiumanode.

Eine weitere potentielle Anwendung von Dünnschichtsystemen ist im Hochleistungsbereich zu finden, beispielsweise als Batterien für zukünftige HEV- oder EV-Anwendungen. Abhängig von den gestellten Anforderungen lassen sich mit unterschiedlichen Kathodendicken und Zellverschaltungen Hochleistungsbatterien realisieren, die auf einen besonders hohen Energiedurchsatz oder eine hohe Energiedichte ausgelegt sind. Verschiedene Batteriehersteller verfügen bereits über derartige Systeme, in denen abhängig von den Anforderungen und zur Minimierung des Volumens der Batterie dünne Kathoden eingesetzt werden. Die bisher erzielten Ergebnisse zeigen, dass ein erhebliches technisches Verbesserungspotential vorhanden ist. Das Hauptproblem stellt hierbei die kalendarische Lebensdauer dar, insbesondere unter den Temperaturbedingungen, wie sie im Fahrzeugbetrieb auftreten.

Die Untersuchung von Kathodenmaterialien wie  $\text{LiCoO}_2$  umfasst eine Vielzahl von interessanten Fragestellungen. Neben den technologischen Aspekten der Herstellung von Dünnschichtbatterien mit Dicken im  $\mu\text{m}$ -Bereich, sind natürlich vor allem die Änderungen der elektronischen und strukturellen Eigenschaften der Kathodenmaterialien während des Batteriebetriebes von Interesse. Von entscheidender Bedeutung ist hierbei, dass die De-/Interkalation von Alkaliionen auch mit einem Elektronentransfer verbunden ist. Die elektronische Struktur besitzt daher einen großen Einfluss auf die elektrochemischen Eigenschaften der Batterie, wie Batteriespannung, Lade- und Entladegeschwindigkeiten oder Zyklenstabilität.

Die in dieser Arbeit hauptsächlich als Untersuchungsmethode eingesetzte Photoelektronenspektroskopie (PES) erlaubt den direkten spektroskopischen Zugang zur Analyse der chemischen und elektronischen Eigenschaften des Materials. Allerdings erschweren bereits geringe Mengen an Adsorbaten die Analyse, bedingt durch die

hohe Oberflächenempfindlichkeit dieser Methode. Für die Charakterisierung der elektronischen Struktur ist es zudem zwingend erforderlich, dass das Volumenmaterial keine Verunreinigungen bzw. Additive enthält.

Als Präparationsmethode wurde aus den genannten Gründen daher die Rf-Magnetron-Kathodenzerstäubung ausgehend von einem keramischen  $\text{LiCoO}_2$ -Target gewählt. Diese Art der Dünnschichtpräparation bietet zweierlei Vorteile für die folgenden Charakterisierung und eröffnet dadurch weitere analytische Möglichkeiten. Zum Einen kann bei Verwendung von Dünnschichtkathoden in der Regel auf die Zugabe von Additiven verzichtet werden, die im Gegensatz zu Pulvermaterialien nicht zwingend eingebracht werden müssen, zum Anderen wird die Präparation in einer UHV-Apparatur durchgeführt, wodurch keine zusätzlichen Verunreinigungen während der Deposition der Schicht eingebracht werden. Die Reinheit der Probe wird somit vor allem durch das Ausgangsmaterial bestimmt.

In der vorliegenden Arbeit wurde ein integriertes UHV-Analyse- und Präparationssystem verwendet, in dem die PES-Analyseeinheit mit einer Reihe von präparativen Apparaturen kombiniert wurde. Die experimentellen Voraussetzungen für diese Untersuchung mussten allerdings erst geschaffen werden. Dies beinhaltete unter anderem die Konzeption, den Aufbau und die Optimierung bzw. Instandhaltung der UHV-Sputterdepositionskammer für die Dünnschichtpräparation und einer UHV-Kammer, die es ermöglicht *in-situ* Strom-Spannungs-Messungen durchzuführen. Dieses System, „Daisy-Mat“ (Darmstadt integriertes System für Materialforschung) bietet somit die besten Voraussetzungen für die *in-situ* Charakterisierung der hergestellten Dünnschichtproben unter UHV-Bedingungen. Mögliche Kontaminationen der Probe werden auf diese Weise auf ein Minimum reduziert, so dass das chemische Potential der Elektronen, die chemische Zusammensetzung der Probe und nicht zuletzt deren elektronische Struktur so ohne störende Einflüsse analysiert werden kann.

Ein weiterer Vorteil dieses Systems ist der modulare Aufbau, der es erlaubt, einzelne Präparationseinheiten auch an Synchrotronanalysesystemen zu betreiben. Dank dieser Voraussetzungen konnte im Rahmen dieser Arbeit eine umfangreiche Analyse reproduzierbar hergestellter  $\text{LiCoO}_2$ -Dünnschichtkathoden mittels unterschiedlicher PES-Methoden durchgeführt werden. Neben der UV-induzierten (UPS) und Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS), unter Verwendung von Laborquellen für die Anregung, wurden auch die Synchrotronmethoden SXPS, resonante PES und die Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS) für die Charakterisierung

der elektronischen Struktur eingesetzt, die das Spektrum der analytischen Einblicke deutlich erweitern.

Die geschilderte *in-situ* UHV-Analyse der Dünnschichtkathoden wurde um weitere Untersuchungen durch *ex-situ*-Methoden ergänzt. Zusätzlich zu den chemischen und elektronischen Informationen wurden durch den Einsatz von Röntgendiffraktometrie und Raman-Spektroskopie strukturelle Eigenschaften zugänglich, die ebenfalls für die Anwendung des Materials  $\text{LiCoO}_2$  in Batteriesystemen von Bedeutung sind. Abhängig von den gewählten Depositionsparametern gelangen hier neue Einsichten in das Verhalten dieses Systems. Ferner wurde die Morphologie der dünnen  $\text{LiCoO}_2$ -Schichten mit Hilfe der hochauflösenden Elektronenmikroskopie (HRSEM) charakterisiert, der ebenfalls Einfluss auf die elektrochemische Aktivität der Schichten zugeschrieben werden. Wie mit Hilfe von elektrochemischen Untersuchungen in einem Batterieaufbau belegt werden konnte.

Diese einzigartige Kombination von Methoden zur Charakterisierung der elektronischen Struktur sowie struktureller, chemischer und elektrochemischer Eigenschaften, ebenso wie der Morphologie der  $\text{LiCoO}_2$ -Schichten, ermöglichte eine umfassende und detaillierte Studie dieses Materialsystems. Die in dieser Studie durchgeführte Analyse vereint zudem eine Vielzahl an Methoden bei der Analyse an Proben die unter Verwendung einer definierten Präparationsmethode hergestellt wurden, wodurch eine bisher einzigartige Kombination von Methoden auf dieselben Proben angewendet werden konnten. Der zum Teil komplementäre Informationsgehalt der eingesetzten Methodik liefert neue Erkenntnisse über die bei der Dünnschichtpräparation eingestellten Eigenschaften von  $\text{LiCoO}_2$ .

Desweiteren konnten im Rahmen dieser Arbeit in ersten Experimenten die wissenschaftlich hochinteressante Abhängigkeit der elektronischen (bzw. strukturellen) Eigenschaften vom elektrochemisch eingestellten Lithiumgehalt der  $\text{LiCoO}_2$ -Dünnschichten analysiert werden. Die Änderungen, die während der elektrochemischen Interkalationsreaktion ablaufen, wurden mittels der *in-situ* Methoden SXPS, XANES und EXAFS spektroskopiert. Aus diesen Messungen konnten wiederum Informationen über Mechanismen abgeleitet werden, die den Batteriebetrieb betreffen und unter Anderem mögliche Degradationsmechanismen einschließen.

## Inhalt

Im folgenden soll ein Überblick über den Inhalt dieser Arbeit geliefert werden, indem die Kapitel im Einzelnen kurz vorgestellt werden.

Der in Kapitel 2 behandelte Grundlagenteil beinhaltet allgemeine Informationen über Lithiumbatterien sowie deren Funktionsweise und liefert eine Übersicht über Interkalationsverbindungen für Batteriekathoden.

In Kapitel 3 werden die in der Literatur dokumentierten Eigenschaften der  $\text{LiMO}_2$ -Kathoden zusammengefasst. Anhand des untersuchten Systems  $\text{LiCoO}_2$  werden strukturelle und elektronische Eigenschaften dieser Materialklasse beschrieben. Des Weiteren wird auf die Änderung dieser Eigenschaften während der Interkalationsreaktion eingegangen. In diesem Zusammenhang werden in Kapitel 4 die für die theoretische Beschreibung der elektronischen Struktur von Übergangsmetalloxiden relevanten Modelle diskutiert.

Das Kapitel 5 fasst die aus der Literatur bekannten Effekte der Dünnschichtpräparation von  $\text{LiMO}_2$ -Kathoden zusammen. Hierbei wird der Einfluss der Depositionsparameter auf die Schichteigenschaften in den Vordergrund gestellt.

Die Grundlagen der hauptsächlich verwendeten Methode zur Charakterisierung der Proben, die Röntgenphotoelektronenspektroskopie (PES), werden in Kapitel 6 kurz dargestellt. Zudem wird an dieser Stelle auf die zur Herstellung der  $\text{LiCoO}_2$ -Dünnschichten verwendete Depositionsmethode Rf-Magnetron-Kathodenzerstäubung eingegangen. Die Grundlagen der spezielleren elektronenspektroskopischen Methoden, wie der resonanten PES oder der Röntgenabsorptionsspektroskopie werden zu Beginn der entsprechenden Kapitel erläutert.

Die experimentellen Apparaturen, die im Einzelnen eingesetzt wurden, werden in Kapitel 7 vorgestellt. Dieser Teil umfasst sowohl Aufbauten für die Charakterisierung als auch Präparation der Proben sowie weitere Anmerkungen zur experimentellen Vorgehensweise.

Die Ergebnisse der strukturellen Charakterisierung der hergestellten Dünnschichtproben werden in Kapitel 8 diskutiert. Wie bereits eingangs erwähnt, wurde für die Analyse dieser Eigenschaften in Abhängigkeit von den Depositionsparametern Röntgendiffraktometrie (XRD) und Raman-Spektroskopie eingesetzt.

Das darauf folgende Kapitel 9 beinhaltet Studien zur Morphologie der präparierten  $\text{LiCoO}_2$ -Schichten (HRSEM) und ihren elektrochemischen Verhalten.

Der Kernaspekt dieser Arbeit, die Analyse der elektronischen Struktur der dünnen

LiCoO<sub>2</sub>-Schichten mittels verschiedener Methoden der Photoelektronenspektroskopie, wird in den Kapiteln 10 bis 12 vorgestellt. Hierbei befasst sich Kapitel 10 vorwiegend mit der chemischen Analyse der Schichten durch (S)XPS, die zur Optimierung der Abscheidebedingungen führte. In Kapitel 11 werden die Ergebnisse der Analyse der elektronischen Valenzbandstruktur mit resonanter Photoelektronenspektroskopie (ResPES) diskutiert. Die für die Untersuchung der Leitungsbandzustände eingesetzte Röntgenabsorptionsspektroskopie wird im anschließenden Kapitel 12 diskutiert. Neben den elektronischen Informationen der Nahkantenfeinstruktur (XANES) wurden auch die strukturellen Informationen der erweiterten Röntgenabsorptionsfeinstruktur analysiert (EXAFS-Region). Des Weiteren wird in diesem Zusammenhang die kombinierte Charakterisierung elektrochemisch (re-) deinterkalierter LiCoO<sub>2</sub>-Dünnschichtproben mittels SXPS und XAS vorgestellt. Abschließend wird in Kapitel 13 eine übergreifende Diskussion der Ergebnisse geliefert, die aus der Analyse der strukturellen und elektronischen Eigenschaften der dünnen LiCoO<sub>2</sub>-Schichten mit Hilfe der einzelnen Methoden gewonnen werden konnten. Der zum Teil komplementäre Informationsgehalt wird an dieser Stelle gegenüber gestellt und das sich daraus ergebende Gesamtbild diskutiert. Ferner wird ein Ausblick auf künftige Untersuchungen in diesem Themengebiet gegeben.



## 2 Allgemeine Grundlagen

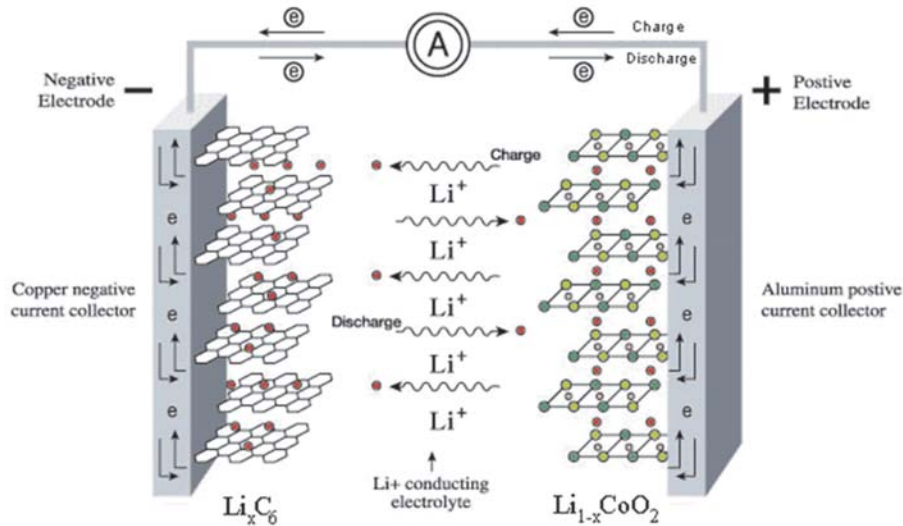
In diesem Kapitel wird eine kurze Übersicht über grundlegende Konzepte und Eigenschaften sekundärer, d.h. wiederaufladbarer Lithiumionenbatterien geliefert.

### 2.1 Interkalationsbatterien

#### 2.1.1 Die Sony-Zelle

Die Markteinführung des weltweit ersten kommerziellen Lithiumionenakkus 1990 von Sony kam einer Revolution in der Entwicklung von Energiespeichern gleich [3]. Die neue Zelle bot mehr als die doppelte Speicherkapazität herkömmlicher wiederaufladbarer Batterien gleicher Größe und Masse. Die erhöhte Leistungsfähigkeit gegenüber dem NiCd-Akku begründet sich größtenteils in der um den Faktor drei höheren Spannung von 3.6 V. Aufgebaut ist die Sony-Zelle aus einer Kathode, einer dünnen Pulverschicht aus lithiierten Kobaltoxid ( $\text{LiCoO}_2$ ) auf einem Al-Träger, und einer Kohlenstoffanode, z.B. Graphitpulver auf Cu-Folie [4]. Diese beiden aktiven Elektroden werden durch eine poröse, mit einem Elektrolyten getränkte Plastikfolie separiert. Der Elektrolyt muss in diesem Aufbau nicht nur die Funktion des Ionenleiters erfüllen, sondern auch als elektronischer Isolator fungieren, um den internen Kurzschluss des Systems zu verhindern. Typischerweise setzt sich der Elektrolyt aus einem Li-Salz, wie  $\text{LiPF}_6$ , und einem Lösungsmittelgemisch, beispielsweise Ethylencarbonat (EC) und Propylencarbonat (PC) im Verhältnis 1:1 zusammen [4]. Der wesentliche Unterschied zu früheren Li-Batterieanordnungen ist die Verwendung zweier Interkalationselektroden, zwischen denen die Li-Ionen bei dem Entlade-/Ladevorgang „hin- und hergeschaukelt“ werden. Ein solcher Aufbau wird als „*rocking chair*“ oder LION-Zelle bezeichnet („Lithiumionen-Zelle“). Durch den Verzicht auf metallisches Lithium als Anodenmaterial konnte die Sicherheit und die Leistungsdaten verbessert werden, ohne die vorteilhaften Eigenschaften des Lithiums zu verlieren. Lithium ist das bevorzugte aktive Element für Ionenbatterien





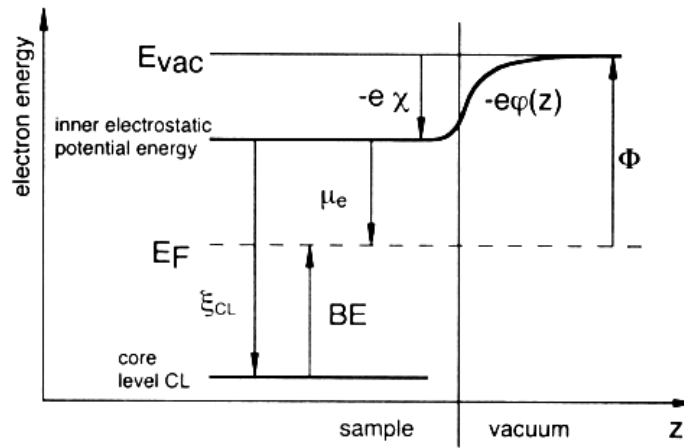
**Abbildung 2.1:** Schematische Darstellung einer Lithiumionenbatterie in der sog. „rocking chair“ Anordnung mit zwei Interkalationselektroden.

dank seiner geringen Dichte ( $0.53 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ ), der geringen Elektronegativität und dem großen Ladungs/Masse-Verhältnis. In kommerziellen Zellen werden dem aktiven Kathodenmaterial meist Additive, wie amorpher Kohlenstoff („carbon black“) und Polymerbinder, zur Erhöhung der Leitfähigkeit und der mechanischen Stabilität beigemischt.

### 2.1.2 Der Lade-/Entladevorgang

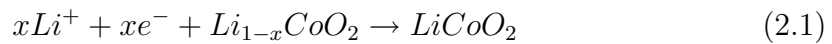
Der Ladezustand einer solchen Zelle ist abhängig vom Lithiumgehalt in der Interkalationskathode. Ist das Material vollständig lithiiert,  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  ( $x = 1$ ), ist die Batterie entladen. Beim Ladevorgang werden Lithiumionen aus der Kathode entfernt und zur Graphitanode ( $\text{Li}_x\text{C}_6$ ) transportiert. Hierbei muss zur Ladungskompensation ebenfalls ein Elektron aus dem Wirtsgitter entfernt werden. In der Anode wird es unter Aufnahme eines Elektrons als Lithium eingelagert. Umgekehrt diffundiert Lithium beim Entladen aus der Anode, unter Abgabe eines Elektrons, geht als Li-Ion in den Elektrolyten über und wird, nach Überwinden der Grenzfläche Elektrolyt/Kathode, in wieder in die  $\text{LiCoO}_2$ -Schichten interkaliert.

Die Ladungsneutralität erfordert, dass eine äquivalente Menge Elektronen über den externen Stromkreis zur Kathode fließen, siehe Gleichung 2.1. Diese Elektro-

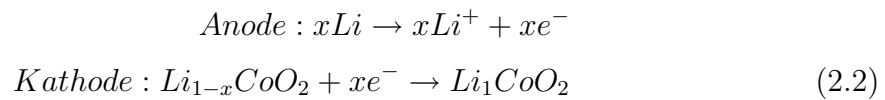


**Abbildung 2.2:** Diagramm der Energieniveaus in einer Interkalationselektrode [5]. Das elektrochemische Potential setzt sich aus dem chemischen Potential der Elektronen  $\mu_e$  und dem elektrostatischen Potential  $\varphi(z)$  zusammen. Der Verlauf des elektrostatischen Potentials  $\varphi(z)$  ist schematisch dargestellt.

nentransferreaktion bei der Einlagerung von Lithium in die Kathode setzt das chemische Potential von Lithium relativ zur Anode herab.



Die an den Elektroden ablaufenden Teilreaktionen können für  $LiCoO_2$  wie folgt beschrieben werden:



Für den Ladevorgang wird über den externen Stromkreis eine Spannung angelegt, die ausreicht die Richtung der Reaktionen an Anode und Kathode umzukehren.

### 2.1.3 Die Zellspannung

Um hohe Energiedichten zu erhalten, sollte die Zellspannung einer Batterie möglichst hoch sein. Die Spannung hängt ab von der Änderung der freien Energie  $G$  durch den Transport der Li-Ionen und Elektronen zwischen den Elektroden. Gegeben ist die Änderung der freien Energie des Systems durch

$$\Delta G = \sum n \Delta G_f^{Produkte} - \sum m \Delta G_f^{Edukte} \quad (2.3)$$

mit den Molmengen  $n$ ,  $m$  und den freien Bildungsenthalpien  $G_f$  der Produkte bzw. Edukte. Die Änderung der freien Energie bei dem Transfer eines Mols Lithium zwischen den Elektroden ist äquivalent zu der Differenz des chemischen Potentials von Lithium in den Elektroden [4, 6], nach P.G. Bruce [7] gilt daher für die Batteriespannung:

$$V_{oc} = - \left( \frac{\mu_{Li}^K - \mu_{Li}^A}{nF} \right) \quad (2.4)$$

Hierbei ist  $V_{oc}$  die offene Klemmspannung der Batterie,  $\mu_{Li}^K$  und  $\mu_{Li}^A$  das chemische Potential von Lithium in der Kathode bzw. der Anode,  $n$  die Molmenge, die der Anzahl der transferierten Ladungen pro Formelumsatz entspricht, und  $F$  die Faraday-Konstante. Beim Entladevorgang entstammt die Triebkraft für den Lithiumtransport aus dem Energiegewinn beim Wechsel, aus einem Zustand mit einem hohen chemischen Potential in der Anode, in einen energetisch günstigeren Zustand mit einem niedrigen chemischen Potential in der Kathode. Die maximale Arbeit, die eine Zelle verrichten kann, ergibt sich somit aus der Differenz der chemischen Potentiale von Lithium in beiden Phasen. Mit dem variierenden Lithiumgehalt, ändert sich auch das chemische Potential in den Elektroden, und damit die Spannung, gemäß:

$$\mu_{Li} = \mu_{Li}^\circ + RT \ln a \quad (2.5)$$

In dieser Gleichung ist  $a$  die Aktivität (effektive Konzentration) von Lithium,  $R$  die universelle Gaskonstante und  $T$  die Temperatur des Systems. Es ist daher üblich das Potential der Kathode gegen das konstante Potential von metallischem Lithium zu messen ( $\mu_{Li} = \mu_{Li}^\circ$ ,  $a=1$ ). In den Kathodenmaterialien liegt Lithium als  $\text{Li}^+$ -Ion vor, wobei sich das ladungskompensierende Elektron in den d-Bändern des Übergangsmetalls aufhält. Um die Betrachtung der Eigenschaften zu vereinfachen, ist es daher möglich beide Beiträge zum chemischen Potential zu separieren:

$$\mu_{k, Li} = \mu_{k, Li^+} + \mu_{k, e^-} \quad (2.6)$$

Die chemischen Potentiale der Lithiumionen  $\mu_{k, Li^+}$  und der Elektronen  $\mu_{k, e^-}$  beinhalten Energie- und Entropieterme. Letztere können in der Betrachtung außer Acht

gelassen werden, da für den ionischen Anteil nur geringfügige Änderungen über einen weiten Bereich des Lithiumgehaltes auftreten und einen vergleichbaren Anteil für die jeweilige Interkalationsverbindung liefern [5]. Zwar ändert sich die Entropie in der  $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ -Kathode abhängig vom Interkalationsgrad  $x$  auf Grund der variierten Konfigurationsentropie durch andere Leerstellen-Lithiumionen-Konfiguration [8], jedoch ist diese Änderung gering im Vergleich zur Bindungsenergie der Lithiumionen im Material<sup>1</sup>. Die Entropie der Elektronen in einem Band ist vernachlässigbar [8] und ihre Energie beim Eintritt in das Wirtsgitter entspricht gerade der Energieposition des Fermi-Niveaus (Abbildung 2.2), woraus folgt:

$$\mu_e = E_{Vac} - E_F \quad (2.7)$$

Das Potential der Kathode hängt somit vom chemischen Potential der Lithiumionen und der Lage des Fermi-Niveaus ab. Die Energie der eingelagerten Lithiumionen ist in erster Linie von der Energie des Gitterplatzes bestimmt und wird weniger von abstoßenden Kräften der Li-Ionen untereinander beeinflusst [5]. Daher ist die Bedingung für ein hohes Potential zum einen ein tief liegendes Fermi-Niveau und zum anderen eine niedrige Energie (hohe Stabilität) des  $\text{Li}^+$ -Ions auf dem Gitterplatz. Die Zellspannung ergibt sich in dieser Näherung aus der Differenz der Fermi-Niveaus beider Elektroden<sup>2</sup> (siehe Abbildung 2.2), sofern diese sich im Kontakt mit dem Elektrolyten befinden [7].

#### 2.1.4 Batteriekenngrößen

Es sind eine Reihe grundverschiedener wiederaufladbarer, sog. sekundärer Batteriesysteme bekannt: Pb-Akku, Ni-Cd, Ni-MH, Ag-Zn und LION. Eine Differenzierung dieser Systeme kann anhand von Kenngrößen erfolgen, wie Spannung, Strom (maximaler-, Gleichgewichtsstrom), Leistungsdichte ( $\text{W/kg}$ ,  $\text{W/l}$ ), Lebensdauer (Zyklen bis zum Versagen), und der Kosten (pro KWh). Ein genereller Vergleich anhand dieser Kenndaten ist allerdings schwierig, da viele dieser Merkmale von der Batte-

<sup>1</sup>In  $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$  beträgt der Entropieunterschied für  $0.5 \leq x \leq 1$  etwa  $\Delta S \approx 9k_B$  [8] ( $k_B = 1,381 \cdot 10^{-23} \text{ J/K} = 8,617 \cdot 10^{-5} \text{ eV/K}$ ).

<sup>2</sup>Die Spannung hängt nur noch von  $E_F$  ab, da der ionische Anteil in guter Näherung vernachlässigt werden kann. bei der Reaktion von  $\text{Li}^+/\text{Co}^{3+}$  zu  $\text{Li}^0/\text{Co}^{4+}$  ändert sich die Gitterenergie (Madelung) kaum. Insgesamt bleibt die Ladung des Systems konstant und es kommt nur zu einer geringen Änderung der Gitterabstände). In der Energiebilanz ist daher nur noch die Elektronentransferreaktion entscheidend ( $\rightarrow \Delta E_F$ )

riegröße und den Betriebsbedingungen abhängen, z.B. hängt die Lebensdauer stark vom Entladestrom und der „Tiefe der Entladung“ („*depth of discharge*“, DOD) ab. Ein wichtiger Parameter bei der Auswahl von Interkalationsverbindungen für Batterieanwendungen ist die gravimetrische bzw. volumetrische Energiedichte, die über nachstehende Formel definiert wird:

$$E_d = V_e C \quad (2.8)$$

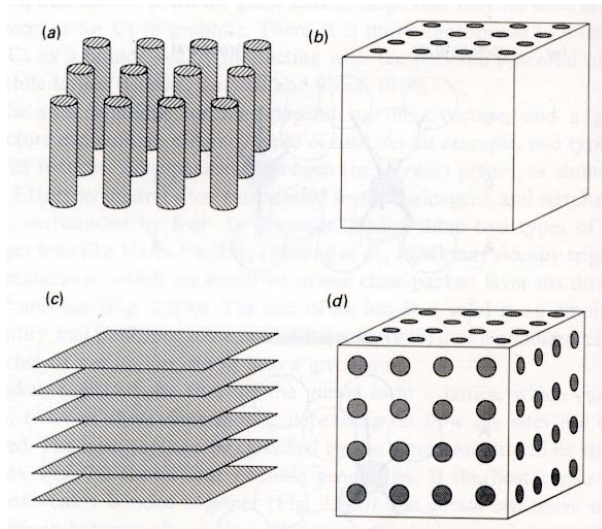
Hier ist  $E_d$  die gravimetrische/volumetrische Energiedichte in  $[\text{Wh/kg}]$  bzw.  $[\text{Wh/l}]$  und  $V_e$  [V] das Elektrodenpotential. Die Kapazität  $C$  gibt die Ladung an, die pro Massen-/Volumeneinheit in der Interkalationsverbindung gespeichert werden kann, in  $[\frac{\text{mAh}}{\text{g}}]$  bzw.  $[\text{mAh/l}]$ . Die I-V-Charakteristik einer Batterie hängt stark von der Kinetik der Ein- und Auslagerung von Lithium ab: Je geringer die Entladerate, umso geringer fällt die Differenz in theoretischer und beobachteter Spannung und Kapazität aus. Bestimmt wird die Rate über die gekoppelte Diffusion der Ionen und der ladungskompensierenden Elektronen. Eine Batterie die hohe Ströme liefern kann, ohne Einbußen in der Spannung aufzuweisen, besitzt eine gute Ratenverträglichkeit („*rate capability*“). Die intrinsische Ratenverträglichkeit resultiert aus der Größe des chemischen Diffusionskoeffizienten  $D_{Li}$ , in den die Beweglichkeiten der Elektronen und Ionen eingehen. Als Maß für die Ratenverträglichkeit wurde die sog. C-Rate („*C-rate*“) eingeführt. Definiert ist dieser Wert aus dem Quotient der Kapazität  $C$  [mAh] der Batterie und der Dauer  $n$  [h] für einen kompletten Lade-Entlade-Zyklus.

$$C_n = \frac{C}{n} \quad (2.9)$$

Der  $C_n$ -Wert gibt somit den Entladestrom an. Es handelt sich hier um eine kontinuierliche Einheit, da die verfügbare Kapazität selbst eine Funktion des Entladestroms ist,  $C = f(C/n)$ . Ein Kapazitätsverlust tritt generell beim Zyklieren der Batterie auf, und hängt vor allem von den Betriebsbedingungen ab, wie der DOD oder der C-Rate.

## 2.2 Interkalationsverbindungen

Es existieren eine Reihe von Interkalationsverbindungen, die für den Einsatz als Kathodenmaterial geeignet sind, darunter schichtgitteraufgebaute Dichalcogenide,



**Abbildung 2.3:** Klassifizierung von Interkalationsverbindungen nach strukturellen Gesichtspunkten gemäß McKinnon [10]: (a) Ketten eines Wirtsmaterials mit schwacher Wechselwirkung untereinander; (b) 3D-Struktur mit 1D-Gitterplätzen für die Interkalation; (c) Schichtstruktur (2D-Struktur mit 2D-Gitterplätzen); (d) 3D-Interkalationsmaterial mit 3D-Gitterplätzen.

die entsprechenden Trichalcogenide, Schichtoxide, Spinelle und (Fe)-Phosphate mit Olivinstruktur [9]. Diese Verbindungen unterscheiden sich hinsichtlich der Dimensionalität ihrer Struktur und der davon abhängigen Interkalationsreaktion (Abbildung 2.3). Durchgesetzt haben sich Oxide auf Grund der hohen Spannung (im Bereich von 4 V) und der chemischen Stabilität.

Das in dieser Arbeit untersuchte Material  $\text{LiCoO}_2$  gehört den schichtartig aufgebauten lithiierten Übergangsmetalloxiden der Klasse  $\text{LiMO}_2$  an (Abschnitt 2.2.1), zu der auch  $\text{LiNiO}_2$  oder die Mischung beider Materialien  $\text{LiNi}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$  gerechnet wird.

Im Folgenden wird eine Übersicht über die strukturellen und elektronischen Eigenschaften dieser Klasse geliefert sowie deren Änderung mit der Interkalationsreaktion beschrieben.

### 2.2.1 Lithiierte Übergangsmetalloxide

Die für Li-Ionenbatterien bedeutenden 4 V-Kathodenmaterialien<sup>3</sup> können, aufgrund ihrer strukturellen Eigenschaften, in zwei Gruppen unterteilt werden: Die schichtartig aufgebauten lithiierten Übergangsmetalloxide  $\text{LiMO}_2$  ( $M = \text{Co}, \text{Ni}$ ) und die dreidimensionalen Verbindungen mit Spinellstruktur  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  [4, 7, 11]. Die Vorteile dieser Oxide gegenüber anderen Interkalationsverbindungen ergeben sich aus den relativ einfachen Syntheseverfahren und ihrer hohen Stabilität im vollständig lithi-

<sup>3</sup>Zur Klassifizierung der Kathodenmaterialien wird oft die Arbeitsspannung gegen metallisches Lithium angegeben.

ierten Zustand, wodurch eine leichte Integration in eine Batterie ermöglicht wird. Besondere Attraktivität für Batterieanwendungen besitzt das erstmalig von Sony eingesetzte Lithiumkobaltoxid  $\text{LiCoO}_2$ . Die Wahl dieses Materials für den kommerziellen Einsatz begründet sich in der einzigartigen Kombination herausragender Eigenschaften, wie die hohe spezifische Kapazität von ca.  $140 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ , die niedrige Selbstentladungsrate und die gute Zyklenstabilität [3, 4], und verleihen  $\text{LiCoO}_2$  den Charakter eines Modellsystems. Daneben kann es in Brennstoffzellen als Coating verwendet werden [12] oder findet als Elektrode Einsatz in elektrochromen Anwendungen [13]. Im Vergleich zu  $\text{LiCoO}_2$ , das bis heute in den meisten portablen batteriebetriebenen Geräten Anwendung findet, besitzt Lithiumnickeloxid  $\text{LiNiO}_2$  zwei wesentliche Vorteile. Zum einen sind die Kosten für das synthetisierte Material geringer, und zum anderen besitzt  $\text{LiNiO}_2$  eine höhere spezifische Energiedichte (Kapazität:  $150\text{--}160 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ ). Der Einsatz in kommerziellen Produkten wird allerdings durch seine mangelnde elektrochemische und thermische Stabilität verhindert [14]. Auch hat sich gezeigt, dass die Synthese eines nahezu stöchiometrischen Materials sich als schwierig gestaltet [15, 16]. Ein Versuch, den Kostenvorteil des  $\text{LiNiO}_2$  auszunutzen und dessen Eigenschaften zu verbessern, ist die Substitution von Nickel durch andere Kationen. Diese Derivate des Lithiumnickeloxids  $\text{Li}(\text{Ni}, \text{M})\text{O}_2$  (mit  $\text{M} = \text{Co}, \text{Fe}, \text{Al}, \text{Mg}$ ) gehören neben  $\text{LiCoO}_2$  mittlerweile zu den wichtigsten Kathodenmaterialien. Die komplexeren Systeme  $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Co}, \text{M})\text{O}_2$  (mit  $\text{M} = \text{Mn}, \text{Al}$ ) sind ebenfalls Gegenstand aktueller Forschung (erhöhte Sicherheit/Stabilität) [4? ]. Eine Vielzahl an Studien existiert, in denen versucht wird, die z.T. irreversiblen Änderungen in der Struktur während des elektrochemischen Zyklierens zu erklären [17–22], wie auch den Einfluss der Kationensubstitution auf die strukturellen und elektrochemischen Eigenschaften zu verstehen [23]. Im einzelnen wird darauf abgezielt, über eine Optimierung der Synthesebedingungen und der Zusammensetzung dieser Materialien, die Stabilität und elektrochemische Reversibilität zu erhöhen, um die hohen Kapazitätsverluste während des Zyklierens zu vermindern [14, 24], siehe hierzu auch 5.4.1 auf Seite 56. Das Ersetzen von Nickel durch Aluminium in  $\text{LiAl}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}\text{O}_2$  lieferte, wie von Ohzuku *et al.* berichtet, eine Kapazität von  $150 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$  bei sehr guter Zyklenstabilität [25]. Delmas *et al.* konnte mit  $\text{Li}(\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y)\text{O}_2$  ein Material herstellen, das kostengünstiger ist als  $\text{LiCoO}_2$ , aber viele seiner Vorteile besitzt [26].

## 3 Eigenschaften lithiiertes Übergangsmetalloxide

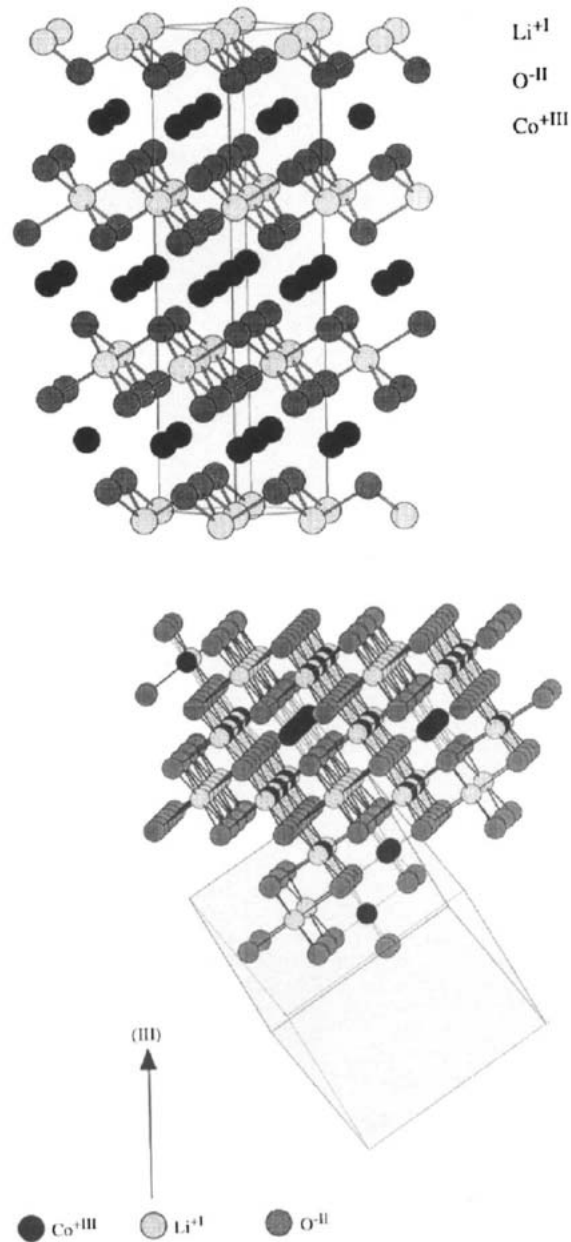
### 3.1 Die $\text{LiMO}_2$ Struktur

Für das Übergangsmetalloxid  $\text{LiCoO}_2$  sind in der Literatur zwei Strukturen bekannt, in denen das Material kristallisieren kann: eine rhomboedrische Schichtstruktur und eine kubische, spinellartige Struktur. Die Strukturen beider Phasen basieren auf demselben Untergitter, unterscheiden sich aber in der räumlichen Anordnung der Kationen. Welche dieser Modifikationen auftritt, ist stark von der Synthesemethode abhängig, verallgemeinernd lässt sich sagen, dass die kubische Phase in der Regel bei Temperaturen um  $400^\circ\text{C}$  erwartet werden kann, während  $\text{LiCoO}_2$  in geordneter Schichtstruktur oberhalb von  $800^\circ\text{C}$  auftritt [27]. In der Literatur haben sich für diese Modifikationen daher die Bezeichnungen Tieftemperatur- $\text{LiCoO}_2$  (LT) und Hochtemperatur- $\text{LiCoO}_2$  (HT) durchgesetzt. Die LT-Phase besitzt eine leicht modifizierte Struktur, aber deutlich andere elektrochemische Eigenschaften verglichen mit der HT-Modifikation [29]. Die Kapazität bei der ersten Entladung des LT- $\text{LiCoO}_2$  liegt in etwa bei  $80 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ , die der HT-Phase bei  $130\text{--}140 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ . Ebenso verschlechtert sich die Kinetik der Interkalation, auf Grund des stärkeren 3D-Charakters der Li-Diffusion, was sich in einer deutlichen Polarisierung der I-V-Kennlinien widerspiegelt. Anzumerken ist an dieser Stelle, dass die Definition für letztere streng genommen nicht zutreffend ist, da die HT-Modifikation auch bei wesentlich niedrigeren Temperaturen erhalten werden kann.

#### 3.1.1 HT- $\text{LiCoO}_2$ (O3-Phase)

Erstmalig wurde 1958 die Struktur des Lithiumkobaltoxids  $\text{LiCoO}_2$  von Johnston *et al.* in der Literatur beschrieben [30] als identisch zu der des schichtartigen  $\text{LiNiO}_2$  aufgebaut [31]. Veranschaulichen lässt sich diese Struktur als kubisch dichtes Gitter aus Sauerstoffionen, in der in den (111)-Ebenen die oktaedrischen Zwischengitterplätze alternierend mit Übergangsmetall- und Lithiumionen besetzt sind (Abbil-





**Abbildung 3.1:** Schematische Darstellung der Kristallstrukturen von HT- und LT-LiCoO<sub>2</sub> [28]. Die HT-Modifikation ist aus Li–O–Co-Schichten aufgebaut und besitzt eine trigonale Symmetrie ( $R\bar{3}m$ ). Die Tieftemperaturphase weist hingegen eine kubische Struktur auf ( $Fd\bar{3}m$ ) und zeigt ein unterschiedliches elektrochemisches Verhalten.

dung 3.1). In dieser idealen  $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub>-Struktur werden Li- und Co-Lagen getrennt

durch dicht gepackte O-Schichten in der Stapelfolge  $ABCABC$  ( $\text{O}_3$ -Phase<sup>1</sup>). Das Gitter ist etwas verzerrt, daher weisen die Kristalle eine rhomboedrische Struktur auf und gehören der Raumgruppe  $R\bar{3}m$  ( $D_{3d}^5$ ) an. Unter Verwendung eines hexagonalen Achsensystems, wurden in der Literatur Gitterparameter von  $a = 2.815\text{--}2.816$  Å und  $c = 14.05\text{--}14.08$  Å veröffentlicht [30, 32, 33]. Die resultierenden  $c/a$ -Verhältnisse von  $4.98\text{--}5.00$  liegen über dem der LT-Modifikationen und weichen deutlich von dem der idealen kubisch dichten Packung ab ( $c/a = 2\sqrt{6} = 4.899$ ). Die Ionen sind, nach der Wyckoff-Notation, auf folgende äquivalente Gitterpositionen verteilt: Kobalt auf 3a Plätzen  $(0, 0, 0)$ , Lithium auf 3b  $(0, 0, 1/2)$  und Sauerstoff auf 6c  $(0, 0, z)(0, 0, -z)$ . Die  $z$ -Koordinate der Sauerstoffatome innerhalb der Elementarzelle wurde auf  $z = 0.26$  bestimmt [32]. Levasseur *et al.* konnten anhand von Rietveld-verfeinerten XRD- und Neutronenbeugungsdaten nachweisen, dass sich keine Li oder Co Atome auf tetraedrisch koordinierten Gitterplätzen befinden [34].

### 3.1.2 LT- $\text{LiCoO}_2$

Die eingangs beschriebene rhomboedrische Struktur des HT- $\text{LiCoO}_2$  erhält man in der Regel bei Synthesetemperaturen oberhalb von  $800^\circ\text{C}$ . Bei Temperaturen um  $400^\circ\text{C}$  weist das Material andere strukturelle Eigenschaften auf [28, 35–39]. Uneinigkeit bestand lange Zeit über die Wahl des Strukturmodells für die Tieftemperaturmodifikation. Basierend auf Daten aus Neutronen- und Röntgenbeugungsexperimenten an Pulverproben wurde eine spinellabgeleitete Struktur vorgeschlagen [40, 41]. Gummow *et al.* haben auf Grundlage von Neutronenbeugungsexperimenten gezeigt, dass LT- $\text{LiCoO}_2$  keine ideale Schichtstruktur aufweist, und dass sich ca. 6% der Kobaltionen in den oktaedrischen Gitterplätzen der Lithiumschichten befinden [40]. Den Untersuchungen von Rossen *et al.* nach, leitet sich LT- $\text{LiCoO}_2$  aus einer Spinellstruktur der Raumgruppe  $Fd\bar{3}m$  ab [42]. Diese Struktur ist aufgebaut aus einer kubisch dichten Packung der Sauerstoffatome mit alternierenden Kationenschichten aus  $1/4$  Li und  $3/4$  Co, bzw.  $3/4$  Co und  $1/4$  Li entlang der (111)-Ebenen (Abbildung 3.1). Es konnte allerdings auch gezeigt werden, dass eine Verfeinerung solcher Beugungsdaten sowohl mit der kubischen Spinellstruktur ( $Fd\bar{3}m$ ), als auch mit der rhomboedrischen Schichtstruktur ( $R\bar{3}m$ ) vergleichbare Resultate liefert [42, 43]. Von Carewska *et al.* wurde die HT- und LT- $\text{LiCoO}_2$  mit

<sup>1</sup>Notation  $\text{O}_3$ -/ $\text{O}_2$ -Phase: hierbei beschreibt O (O=oktaedrisch) die Symmetrie des Gitterplatzes der Alkaliionen und der Index gibt die Zahl der  $\text{MO}_2$ -Lagen in der hexagonalen Zelle an.

$^{6,7}\text{Li}$ -(MAS)NMR untersucht [44]. In diesen Messungen traten für beide Phasen nur jeweils eine Resonanz bei  $-1$  ppm auf, der einer oktaedrischen Koordination des Lithiums entspricht. Unterschiede ergaben sich nur in einer größeren Halbwertsbreite des Signals für LT- $\text{LiCoO}_2$ , aufgrund einer größeren strukturellen Unordnung in der zweiten Koordinationssphäre des Lithiums. Aus diesen Untersuchungen wurde für LT- $\text{LiCoO}_2$  eine rhomboedrische Struktur abgeleitet. Die Gitterparameter wurden von Gummow mit  $a = 2.8297 \text{ \AA}$  (6) und  $c = 13.868 \text{ \AA}$  (4) bestimmt [40]. Das sich daraus ergebende  $c/a$ -Verhältnis von 4.9 liegt nahe an dem einer ideal kubisch dichten Sauerstoffpackung  $c/a = 4.899$ . Die Tieftemperaturphase wird als Quasi-Spinell-Phase bezeichnet, da die Kationenverteilung zwischen der der Schicht- bzw. Spinellstruktur liegt, und die Röntgen- und Neutronenbeugungsdaten große Ähnlichkeiten mit der lithiierten Spinellstruktur  $\text{Li}_2[\text{Co}_2]\text{O}_4$  aufweisen [29, 39]. Aus aktuellen Untersuchungen geht allerdings hervor, dass auch bei niedrigen Temperaturen ( $\approx 400^\circ\text{C}$ ) die HT-Phase thermodynamisch stabiler zu sein scheint. Mit XRD und TEM Analysen wurde von Shao-Horn *et al.* herausgefunden, dass die Tieftemperaturmodifikation  $\text{Li}_2[\text{Co}_2]\text{O}_4$  sich aus einem spinellartigen Zwischenprodukt  $\text{Li}_x\text{Co}_{1-x}[\text{Co}_2]\text{O}_4$  formiert und sich dann langsam in die Schichtstruktur der HT-Phase umwandelt [45]. Demnach behindern die nicht-ideale Kationenverteilung der LT-Phase, Abweichungen in der Stöchiometrie und kinetische Faktoren die Umwandlung bei niedrigen Temperaturen.

### 3.2 Die elektronische Struktur von $\text{LiCoO}_2$

Die elektronische Struktur des  $\text{LiCoO}_2$  wird in der Literatur beschrieben als lokalisierte „*low-spin*“  $\text{Co}^{3+}$ -Zustände mit einem erheblichen kovalenten Bindungsanteil. Nach van Elp *et al.* und Czyzyk *et al.* liegt eine „*low-spin*“-Konfiguration der Valenzelektronen ( $t_{2g}^6 e_g^0$ ) vor, mit  $\text{Co}^{3+}$ -Ionen ( $3d^6$ ) in verzerrter oktaedrischer Umgebung [46, 47].

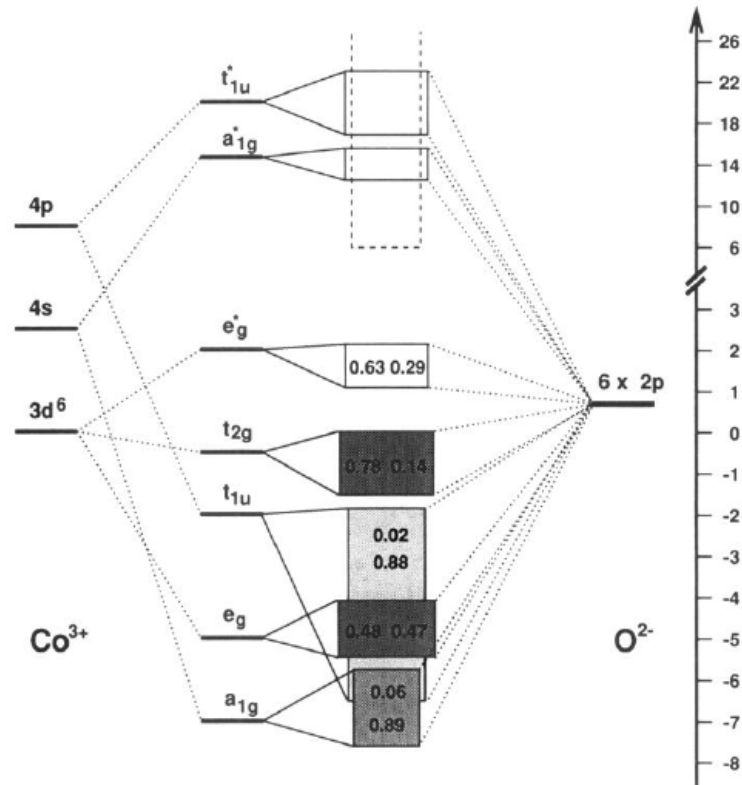
Die  $t_{2g}$ -Orbitale liegen energetisch nahe an den O2p-Orbitalen, wodurch es zu einem Überlapp von Co  $t_{2g}$  und 2p-Orbitalen mit  $\pi$ -Symmetrie kommt. Aus dem Überlapp resultiert ein kovalenter Anteil in der Co–O-Bindung und damit eine Delokalisation über den  $\text{CoO}_6$ -Oktaeder. Benachbarte Kobaltatome können über Orbitale des Brückensauerstoffs miteinander wechselwirken. Bei einem Bindungswinkel von ca.  $90^\circ$  der Co–O–Co-Brücke überlappen die Co-Atome nur mit zueinander

orthogonalen  $\pi$ -Orbitalen des Brückensauerstoffs, wodurch langreichweitige Co–O–Co-Wechselwirkungen unterbunden werden. Aus diesem Grund weist die elektronische Struktur von  $\text{LiCoO}_2$  weniger einen bandartigen Charakter auf, als lokalisierte  $\text{Co}(3d^6)$ -Zustände, wie aus spektroskopischen Untersuchungen geschlossen werden konnte.

Das halbleitende Verhalten ergibt sich aus der Vollbesetzung der  $t_{2g}^* \pi^*$ -Orbitale und den leeren, energetisch separierten  $e_g^* \sigma^*$ -Orbitale [48], siehe Abbildung 3.2.  $\text{LiCoO}_2$  zeigt, für halbleitendes Verhalten typisch, einen ausgeprägten thermoelektrischen Effekt. Der positive Seebeck-Koeffizient lässt auf Elektronenlöcher als Majoritätsladungsträger für den Ladungstransport schließen [49]. Unter Verwendung verschiedener Syntheseverfahren, wurden Transportprozesse in polykristallinen  $\text{LiCoO}_2$ -Pulvern von Carewska *et al.* mit temperaturabhängigen Leitfähigkeitsmessungen analysiert [44]. Die Migration der Löcher findet demnach über einen aktivierten „hopping“-Prozess statt. Das sog. „*Mott-type hopping*“ lokalisierter  $\text{Co}3d$ -Elektronen wurde sowohl für die geordneten, als auch ungeordneten Phasen des  $\text{LiCoO}_2$  beobachtet [50]. Für einkristallines  $\text{LiCoO}_2$  wurde von einer anisotropen Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von der Temperatur berichtet. Die temperaturabhängigen Messungen des elektrischen Widerstandes, parallel und senkrecht zur  $c$ -Achse des Kristalls, zeigten halbleiterartiges Verhalten und eine große Anisotropie im spezifischen Widerstand von  $\rho_c/\rho_{a,b} = 500$  bei  $27^\circ\text{C}$  [51]. Die elektrischen Eigenschaften wurden auch abhängig vom Interkalationsgrad sowohl für stöchiometrisches, als auch überstöchiometrisches  $\text{LiCoO}_2$  charakterisiert. Generell sind die Leitfähigkeit und der thermoelektrische Effekt beider Systeme vergleichbar [34]. Für überstöchiometrisches  $\text{Li}_{x_0}\text{CoO}_2$  ( $x_0 > 1$ ) wurde beobachtet, dass die elektrische Leitfähigkeit mit zu nehmenden Li-Anteil gesteigert wird [34, 44].

### 3.3 Die Interkalationsreaktion von $\text{LiCoO}_2$

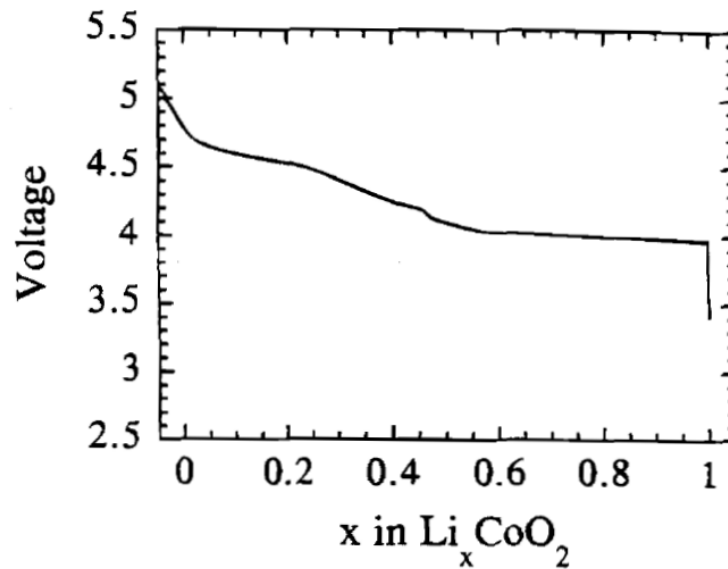
Die Interkalationsreaktion des HT- $\text{LiCoO}_2$  wurde bereits intensiv von einer Reihe von Autoren erforscht. Zur detaillierten Analyse der Prozesse bei der Ein- und Auslagerung von Lithium, wurden elektrochemische CV-Messungen (zyklische Strom-Spannungs -Kurven), wie auch *in-situ* XRD Experimente eingesetzt [33, 52–54]. Diese Kombination ermöglichte eine Zuordnung struktureller Phasenübergänge zu den jeweiligen Potentialen und damit zum Interkalationsgrad des Materials, siehe



**Abbildung 3.2:** Elektronische Bandstruktur von  $\text{LiCoO}_2$ , die sich aus der Co d-Aufspaltung im Kristallfeld der Sauerstoffliganden ergibt [47]. Die besetzten Zustände sind grau unterlegt, die Unbesetzten weiß. Nicht vernachlässigbare Beiträge durch Lithiumzustände sind als gestrichelte Linie dargestellt.

hierzu 3.3.1. Neben strukturellen Umwandlungen kommt es zum Teil zu drastischen Änderungen in der elektronischen Struktur des Materials. Mit der Interkalation von Lithium füllen Elektronen die Bänder während die gegenseitige Abstoßung der  $\text{Li}^+$ -Ionen zunimmt. Durch die variierenden Gitterabstände ändert sich mitunter auch der Charakter der Wechselwirkung der Übergangsmetallionen untereinander bzw. mit den Liganden. Der Einfluss der Interkalationsreaktion auf die elektronische Struktur wird in Section 3.3.2 diskutiert. Mit Hilfe der Methoden der potentiostatischen und galvanostatischen Titration wurde die Kinetik der Interkalationsreaktion von verschiedenen Autoren untersucht [28, 55–58].

Im Vergleich zur Hochtemperaturmodifikation besitzt LT- $\text{LiCoO}_2$  weniger attraktive Eigenschaften für Batterieanwendungen, bedingt durch ein niedrigeres Potential und eine schlechtere Zyklenstabilität. Die Entladekapazität von LT- $\text{LiCoO}_2$  im ersten Zyklus liegt mit  $80 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$  deutlich unter der des HT- $\text{LiCoO}_2$  ( $140 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ ) [29]. Für



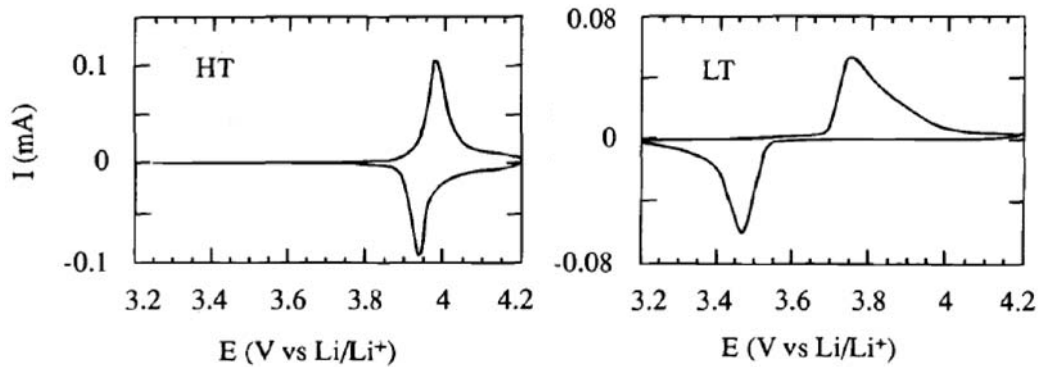
**Abbildung 3.3:** V/x-Diagramm für die vollständige Deinterkalation aus  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  ( $x=1$  bis 0) [33]. Der reversible Bereich unter Verwendung von Flüssig-elektrolyten liegt zwischen 3.5 und 4.25 V ( $x=1$  bis 0.4), bedingt durch dessen Stabilität.

die Interpretation dieser Abweichungen finden sich in der Literatur verschiedene Hypothesen [28, 28, 36, 39, 41, 42].

### 3.3.1 Einfluss auf die Struktur

Die Deinterkalation von  $\text{LiCoO}_2$  geht einher mit einer Reihe struktureller Änderungen und ist nicht einfach mit einer kontinuierlichen festen Lösung zu beschreiben. Eine ganze Reihe von Autoren haben die Phasenumwandlungen bei der Deinterkalation von HT- $\text{LiCoO}_2$  untersucht [33, 59–62]. Der für  $\text{LiCoO}_2$  interessante, reversible Bereich in zyklischen Voltammogrammen, ist der Spannungsbereich zwischen 3.5–4.2 V vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$ . Hier treten beim Aufladen/Entladen der Batterie drei kathodische und anodische Strommaxima auf. Zu Beginn der Li-Auslagerung aus  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  existiert im Bereich  $0.94 < x \leq 1$  nur eine hexagonale Phase (O3-Phase). Die Hauptoxidationsreaktion tritt für einen Li-Gehalt im Bereich von  $0.75 < x < 0.94$  auf. Dies äußert sich in einem maximalen Strom in den I/V-Kurven (Abbildung 3.4) bzw. einem Plateau im V/x-Diagramm (Abbildung 3.3). Für die Hochtemperaturmodifikation ist der Oxidationspeak im Voltammogramm etwa bei einer Spannung

von 3.9 V vs. Li/Li<sup>+</sup> zu erwarten, bzw. bei ca. 3.7 V für die Reduktion. Dieser Effekt wird mit einer Phasenumwandlung erster Ordnung erklärt, bei der teilweise deinterkaliertes Li<sub>1-y</sub>CoO<sub>2</sub> und LiCoO<sub>2</sub> in der ursprünglichen Zusammensetzung koexistieren. Diesem Zweiphasengebiet schließt sich mit fortschreitender Deinterkalation ein einphasiger Bereich an (0.51 < x < 0.75), in dem die zweite hexagonale Phase alleine vorliegt. Bei höheren Spannungen treten zwei weitere, schwach ausgeprägte Strommaxima auf, bei 4.05 V und 4.2 V, sofern das Voltammogramm bei 25 °C aufgenommen wird. Reimers und Dahn [54] haben in temperaturabhängigen Messungen beobachtet, dass sich die Positionen dieser Peaks ändern können. Mit steigender Temperatur fallen beide Peaks zunächst zusammen, und verschwinden oberhalb von 60 °C gänzlich. Dieses Verhalten wurde mit einem Ordnungs-/Unordnungs-Phasenübergang von Li<sup>+</sup>-Ionen und Leerstellen („*order-disorder transition*“) interpretiert: Für die Zusammensetzung von Li<sub>0.5</sub>CoO<sub>2</sub> bildet sich zunächst eine geordnete monokline Zwischenphase aus, die sich bei weiterer Erhöhung des Potentials wiederum in eine dritte hexagonale umwandelt. Dieser Modifikation entspricht in etwa eine Zusammensetzung von Li<sub>0.4</sub>CoO<sub>2</sub> [54]. Bei dieser Deinterkalationsreaktion tritt eine deutliche Vergrößerung der hexagonalen Elementarzelle in z-Richtung auf. Die Auslagerung der Li<sup>+</sup>-Ionen aus der Struktur im Bereich zwischen 0.5 < x < 1 ist begleitet mit einer Expansion des Gitterparameters c von ca. 14.1 Å auf 14.5 Å. Der erhöhte Abstand der CoO<sub>2</sub>-Schichten wird auf die gesteigerten, nicht mehr durch Lithiumionen kompensierten, abstoßenden Kräfte der Sauerstofflagen zurückgeführt. Entsprechend verringert sich der Gitterparameter a von 2.83 Å auf 2.81 Å durch Oxidation von Co<sup>3+</sup> zu Co<sup>4+</sup>. Das elektrochemische Verhalten von LiCoO<sub>2</sub> in Kontakt mit Flüssigelektrolyten zeugt bis ca. x = 0.4–0.5 von einer guten Reversibilität der verschiedenen Phasenumwandlungen. Unterhalb von x = 0.46 geht die monokline Verzerrung verloren und es liegt im Bereich 0.22 < x < 0.46 wieder eine hexagonale Phase vor. Ab einem Li-Gehalt von x = 0.22 bildet sich neben der hexagonalen eine zweite monokline Phase, die für Zusammensetzungen zwischen 0.15 < x < 0.18 alleine existiert. Schließlich liegt für x < 0.15 vollständig deinterkaliertes, hexagonales CoO<sub>2</sub> (O1-Phase) vor. Zunächst wurde vermutet, dass die Schichtstruktur des CoO<sub>2</sub> nicht stabil ist, da nur noch schwache Van-der-Waals-Bindungen die CoO<sub>2</sub>-Ebenen verbinden (Verlust an „*bindenden*“ Lithiumionen zwischen Sauerstoffschichten O-Li-O) [63], bzw. dass die Gitterstruktur durch einem erhöhten Gehalt an instabilen Co<sup>4+</sup>-Ionen zerstört wird [54]. Es konnte aber gezeigt werden, dass CoO<sub>6</sub> nicht eine kubisch dichte Packungsanordnung annimmt, sondern



**Abbildung 3.4:** Das unterschiedliche elektrochemische Verhalten von HT- und LT- $\text{LiCoO}_2$  wird durch die gezeigten I/V-Kennlinien deutlich [66]. Die Oxidations- und Reduktionspeaks der Tieftemperaturmodifikation liegen mehr als 200 mV auseinander und sind deutlich breiter.

eine stabile hexagonale ( $\text{CdCl}_2$ -Struktur) [53]. Unter Vermeidung eines Flüssigelektrolyten gelang es Amatucci *et al.* die hexagonale O1-Modifikation eines nahezu vollständig elektrochemisch deinterkalierten Materials herzustellen [33]. Hier war es möglich, 95% des Lithiums wieder in das Wirtsgitter einzulagern. Die beobachtete Stabilität des hexagonalen O1- $\text{CoO}_2$  wird begründet mit dem hohen kovalenten Bindungsanteil durch die starke Wechselwirkung von d-Orbitalen mit benachbarten O2p-Orbitalen in der  $\text{Co}^{4+}:\text{d}^5$ -Konfiguration (Delokalisation=Stabilität) [33]. Zudem kann eine kooperative, ferroelektrische Verzerrung der  $\text{Co}^{4+}$ -Oktaeder Dipole erzeugen, die den abstoßenden Kräften zwischen den Sauerstoffebenen entgegen wirken [64]. In einer weiteren Studie von Amatucci *et al.* konnte ein direkter Zusammenhang zwischen den anisotropen Änderungen in der Struktur während der Deinterkalation und der verminderten Zyklierbarkeit hergestellt werden [65]. Aufgrund der Volumenänderung bei der (De-)Interkalation werden interne Spannungen zwischen Bereichen mit variierendem Li-Gehalt aufgebaut, wodurch sich Risse ausbilden und Körner in kleinere Partikel zerfallen. Diese Abnahme der Kristallinität führt zur verminderten Zyklierbarkeit des Materials. Für praktische Anwendungen wird daher nur der stabile Bereich der Interkalation von  $\text{LiCoO}_2$  bis  $\text{Li}_{0.5}\text{CoO}_2$  genutzt.

Wie eingangs erwähnt, unterscheiden sich die elektrochemischen Eigenschaften der Tieftemperaturmodifikation des  $\text{LiCoO}_2$  von der HT-Phase (siehe auch Abbildung 3.4). Die Extraktion von Li-Ionen aus der Tieftemperaturmodifikation des  $\text{LiCoO}_2$



setzt bei 3.4 V vs. Li/Li<sup>+</sup> ein und kann bis  $x = 0.95$  als Ein-Phasenprozess behandelt werden [40]. Zunächst wurde angenommen, dass sich daran eine Phasenumwandlung in defektreiches Li<sub>0.95</sub>CoO<sub>2</sub> anschließt, die sich in einem schnellen Anstieg in der Spannung auf 3.6 V bemerkbar macht. Für gesamten Bereich von  $0.1 \leq x \leq 0.95$  wurde für LT-Li<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> die Existenz eines Zweiphasenbereichs angenommen, mit dem das Spannungsplateau bei 3.6 V erklärt wurde. Bei der Interkalationsreaktion kommt es demnach zur Umwandlung der Kochsalzstruktur, in der die Kationen nur Oktaederplätze einnehmen, in eine spinellartige Struktur, in der sowohl Oktaeder-, als auch Tetraederplätze belegt werden. Das zugrunde liegende dicht gepackte kubische Sauerstoffgitter bleibt bei der Li-Extraktion aber erhalten [40]. Für die Auslagerung wurde ein Zweistufenprozess aus oktaedrisch koordinierten Gitterplätzen diskutiert [39], während für die Reinterkalation eine Besetzung von Tetraeder- und Oktaederplätzen in einer nicht-idealen Spinellstruktur angenommen wurde. Diese Ein- und Auslagerung des Lithiums wurde in I/V-Kurven bei, verglichen mit HT-LiCoO<sub>2</sub>, niedrigeren Potentialen von 3.8 V bzw. 3.4 V beobachtet. Die scheinbar korrekte Beschreibung des Ladevorgangs in LT-LiCoO<sub>2</sub> ist ein Einphasenprozess über den gesamten Bereich von  $0.5 \leq x \leq 1$ , was mit XRD-Messungen belegt werden konnte [28]. In diesem Modell wird ein Kationenaustausch zwischen den Li- und Co-Lagen angenommen, womit sich die geringere Volumenausdehnung im Vergleich zu HT-LiCoO<sub>2</sub> während der Deinterkalation erklären ließe. Die Unterschiede in den elektrochemischen Eigenschaften zu HT- und LT-LiCoO<sub>2</sub> werden mit dem Austausch von  $\frac{1}{4}$  der Co<sup>3+</sup>- und Li<sup>+</sup>-Ionen zwischen den Lagen erklärt, wodurch die Mobilität der Li<sup>+</sup>-Ionen eingeschränkt wird.

Der größere Abstand zwischen Lade- und Entladespannung deutet allerdings auf eine andere Reaktion beim Entladen hin, die unter Umständen zum Auftreten anderer Phasen führen kann [28].

Der Kapazitätsverlust beim Zyklieren des LT-LiCoO<sub>2</sub> wird mit strukturellen Instabilitäten der Quasi-Spinellstruktur erklärt. Einem Modell von Adhikary et al. nach, wird die Oxidation zweiwertiger Co-Ionen im ersten Lade-/Entladezyklus für das schlechte Zyklierverhalten verantwortlich gemacht [36].

Die irreversiblen Verluste mit fortschreitender Zyklierung werden von Garcia *et al.* mit der hohen Reaktivität des delithiierten LT-Li<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> begründet und der Bildung von Passivschichten, die den Li-Transport behindern [28].

### 3.3.2 Elektronische Struktur: Der Metall-Isolator-Übergang

Wie bereits in den Abschnitten 2.1.3 und 3.3.1 erwähnt, ist die Auslagerung von Lithiumionen, über die gekoppelte Diffusion von  $\text{Li}^+$  und  $\text{e}^-$ , verbunden mit der Oxidation von  $\text{Co}^{3+}$  zu  $\text{Co}^{4+}$  (*low-spin*,  $d^5$ ). Einhergehend mit der Oxidation beobachtet man einen verkürzten  $\text{Co}\cdots\text{Co}$ -Abstand von 2.81 Å für  $\text{Li}_{0.65}\text{CoO}_2$ , verglichen mit 2.83 Å in  $\text{Li}_{0.9}\text{CoO}_2$  [64]. Der reversible Bereich der Interkalation von  $0.5 < x < 1$  wurde von Menetrier *et al.* untersucht [61]. Der starke Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit und der Größe des thermoelektrischen Effekts wird durch die Injektion von Löchern in das kobaltartige  $t_{2g}$ -Band während der Deinterkalation begründet (vergleiche Abbildung 3.2 auf Seite 26).

Theoretische first-principle Untersuchungen von Van der Ven *et al.*, basierend auf der LDA-Näherung, geben die strukturellen Phasenübergänge während der Interkalation weitgehend richtig wieder [67]. Es wurden gute Übereinstimmung mit experimentell beobachteten Phasen und der Entwicklung der Strukturparameter (z.B. Gitterparameter) als Funktion der Lithiumkonzentration erhalten. Allerdings konnte das Zweiphasengebiet ( $0.75 < x < 0.95$ ) [68] nicht reproduziert werden, ebenso wurde keine Tendenz zur Li-Ordnung für  $x > 0.6$  festgestellt. Scheinbar ist die Koexistenz der Phasen nicht durch ein Ordnungsphänomen von Lithium bedingt, sondern resultiert aus dem experimentell beobachteten Metall-Isolator-Übergang [61, 67], was auch den Zusammenbruch der LDA-Näherung erklären würde. Dies wird durch eine Studie von Tukamoto und West belegt [69], in der kleine Mengen der  $\text{Co}^{3+}$ - durch  $\text{Mg}^{2+}$ -Ionen substituiert wurden. Die Ladungskompensation erfolgt hier durch  $\text{Co}^{4+}$ -Ionen, wodurch auch das vollständig interkalierte Material einen p-leitenden Charakter erhält und metallische Eigenschaften zeigt, ohne jedoch die Wirtsstruktur zu verändern. Konsistent dazu tritt bei Mg-dotierten  $\text{LiCoO}_2$  kein Zweiphasengebiet mehr auf.

Die stark kovalenten Co-O-Wechselwirkungen führen durch den nephelauxetischen Effekt<sup>2</sup> zur Ausbildung ausgedehnter anti-bindender d-Orbitale. Diese Orbitalex-

---

<sup>2</sup>Von Gao *et al.* wurden die Mechanismen des nephelauxetischen Effekts untersucht und die Hauptfaktoren für diesen Effekt identifiziert [70]. Der nephelauxetische Effekt beschreibt die Tatsache, dass die Elektron-Elektron-Repulsion in einem Festkörper kleiner ist als für das entsprechende freie Ion. Die Parametrisierung des Effekts erfolgt über das Verhältnis der Racah-Parameter (Coulomb-Wechselwirkung der Elektronen) des Festkörpers B und des freien Ions  $B_0$ :  $\beta = B/B_0$ . Es hat sich gezeigt, dass die Beiträge zum nephelauxetischen Effekt faktorisiert werden können in einen Anteil der Liganden h und einen des zentralen Metallions k:  $B = \beta B_0$  mit  $\beta = 1 - h^{\text{Ligand}} k^{\text{Zentralion}}$  [70, 71]. Experimentellen Beobachtungen zufolge, ist der Effekt vor allem vom kovalenten Charakter ( $f_c^{\text{II}}$ ) und der Polarisierbarkeit der Liganden ( $\alpha_L$ ) abhängig

pansion<sup>3</sup> kann zusammen mit verkürzten Co···Co-Abständen einen direkten Überlapp der  $t_{2g}$ -Orbitale über die gemeinsame Kante des Oktaeders ermöglichen. Eine solche direkte  $t_{2g}$ - $t_{2g}$ -Wechselwirkung führt zu einem schmalen d-Band und einer Delokalisation [61], und damit zur Lochleitung im  $\text{Co}^{4+}/\text{Co}^{3+}$ -System. Der kritische Co···Co-Abstand für einen  $t_{2g}$ - $t_{2g}$ -Überlapp der  $\text{CoO}_6$  Oktaeder beträgt 2.82 Å. Ein derartiger Metall-Isolator-Übergang tritt scheinbar bei der Extraktion von ca. 10% Lithium aus  $\text{LiCoO}_2$  auf. Der halbleitende Charakter bei geringen Deinterkalationsgrad ist demnach allein bedingt durch das Vorliegen einer kleinen Menge  $\text{Co}^{4+}$ -Ionen in der diamagnetischen  $\text{Co}^{3+}(LS)$ -Matrix (d.h. einer kleinen Anzahl von Löchern im  $t_{2g}$ -Band) [69]. Eine Ladungskompensation dieser  $\text{Co}^{4+}$ -Ionen wird in undotierten  $\text{LiCoO}_2$  durch Li-Leerstellen erreicht, wie Wolvenstine *et al.* in einer aktuellen Studie zeigen konnte [72]. Um die Ladungsneutralität zu gewährleisten, muss sich das Loch  $h^\bullet$  in der Nähe der Li-Leerstelle  $V'_{Li}$  aufhalten. Die Anwesenheit von wenigen, im Vergleich zu den Löchern weit weniger mobilen  $V'_{Li}$  erhöht damit die Tendenz zur Lokalisation [34]. Mit fortschreitender Deinterkalation kommt es mit der Zunahme der  $V'_{Li}$ -Konzentration in den Li-Schichten und der steigenden Konzentration an Löchern im  $t_{2g}$ -Band zur Ausbildung des metallischen Verhaltens, bei gleichzeitig erhöhter Li-Ionenmobilität. Für die elektronischen Eigenschaften von  $\text{LiCoO}_2$  werden zwei Bereiche diskutiert: (1) für  $x > 0.75$  ist die elektrische Leitfähigkeit thermisch aktiviert (Halbleiter) und (2) für  $x < 0.75$  wird ein pseudometallisches Verhalten bei tiefen Temperaturen beobachtet (praktisch temperaturunabhängige elektrischen Leitfähigkeit, lineare T-Abhängigkeit und geringer Wert des Seebeck-Koeffizienten).

Während für stöchiometrisches Ausgangsmaterial der Metall-Halbleiter-Übergang zum Auftreten des Zweiphasengebietes führt, ist jedoch im Falle von überstöchiometrischen  $\text{Li}_{x_0}\text{CoO}_2$  ( $x_0 = 1.1$ ) in diesem Bereich das Vorliegen einer festen Lösung nachgewiesen worden („solid-solution“) [34].

---

( $h = (\sum_\mu \alpha_L^\mu f_c^\mu)^{1/2}$ ), der Koordinationszahl, wie auch vom Valenz- (Z) und Spin-Zustand (S) des Zentralions ( $k = (\frac{Z+2-S}{5})^2$ ). In einer Untersuchung des nephelauxetischen Effekts von Kobalt(II)-Ionen durch Henner *et al.* wurden die effektive Ladung und der Kovalenzradius der Anionen als bestimmende Einflussgrößen diskutiert [71].

<sup>3</sup>Relativistische d-Orbitalexpansion: Im wesentlichen beruht sie darauf, dass die hohe relativistische Geschwindigkeit der s- und p-Elektronen (in Kernnähe), zu einer erhöhten effektiven Masse der Elektronen führt und mit der größeren Elektronen/Kern-Anziehung damit die Kontraktion der s- und p-Orbitale bedingt. Diesen Effekt beobachtet man auch für die d-Orbitale. Da dieser Effekt hier aber, gegenüber der Kontraktion der s und p-Orbitale, zu vernachlässigen ist (größere Entfernung der d- Elektronen vom Kern) spricht man von relativistischer d-Orbitalexpansion (bei schwereren Elementen größer).

Trotz der Konsistenz dieses Bildes kann nicht ausgeschlossen werden, dass  $\text{Co}^{4+}$ :d-Orbitale mit dem O2p-Band überlappen und dort Löcher injizieren, was ebenfalls zu einem metallischen Verhalten führen würde.

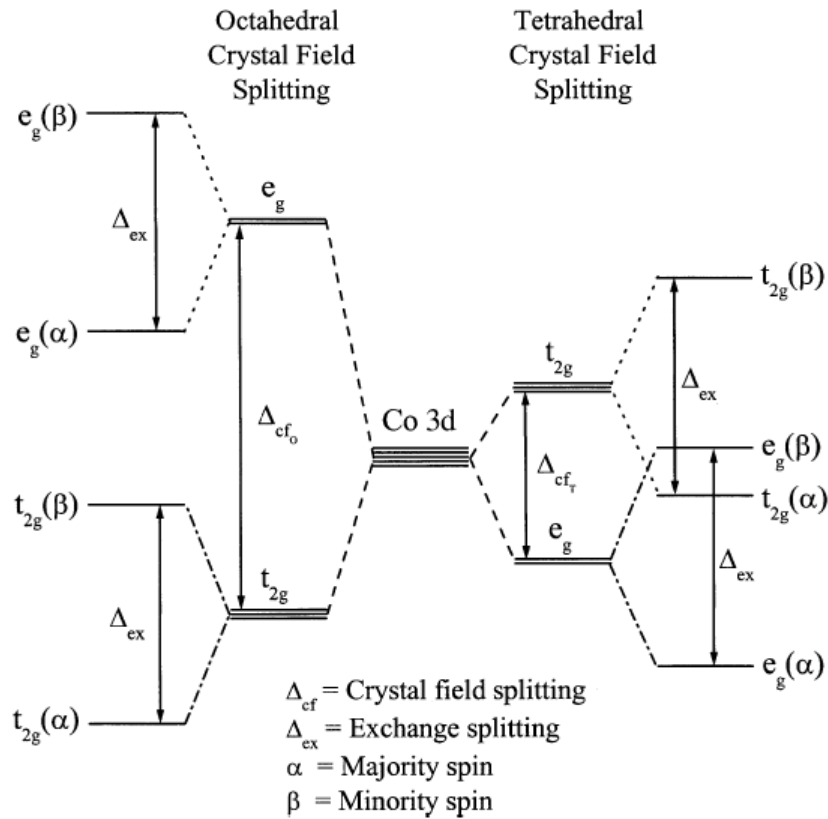
In einer kürzlich erschienen Veröffentlichung von Marianetti *et al.* konnte mit Hilfe von DFT-Rechnungen gezeigt werden, dass es sich um einen Mott-Übergang erster Ordnung handelt [73]. Für geringe Li-Leerstellenkonzentrationen (<3%) konnte der Mechanismus identifiziert werden, dass eine Leerstelle  $V'_{\text{Li}}$  ein Loch bindet und Defektzustände ausbildet, die dem Material den Charakter eines Mott-Isolators verleihen. Das Einzigartige an diesem System, verglichen mit den traditionellen, dotierten Halbleitern, ist die hohe Mobilität der Verunreinigungen ( $V'_{\text{Li}}$ ), die die Reorganisation des Systems in zwei Phasen mit grundverschiedenen Eigenschaften ermöglicht.

### 3.3.3 Kristallfeldaufspaltung in Kobaltoxiden

In Kapitel 10.1.3 auf Seite 168 wird die Defektbildung in  $\text{LiCoO}_2$  diskutiert, sowie die Möglichkeit einer vorliegenden *solid-solution*. Demnach liegen abhängig von den Bedingungen der Herstellung neben  $\text{Co}^{3+}$ - auch  $\text{Co}^{2+}$ - und  $\text{Co}^{4+}$ -Ionen vor. An dieser Stelle werden daher die Spin-Konfigurationen verwandter Co-Oxide vorgestellt, die diese Spezies enthalten.

#### CoO

CoO kristallisiert in der Kochsalzstruktur, in der die  $\text{Co}^{2+}$ -Ionen ( $\text{O}^{2-}$ ) auf oktaedrisch mit  $\text{O}^{2-}$ -Ionen ( $\text{Co}^{2+}$ ) koordinierten Gitterplätzen sitzen [75]. Ausgehend von der Elektronenkonfiguration von  $\text{Co}^0 3d^7 4s^2$  liegt der formal ionische Grundzustand  $\text{O}2p^6\text{Co}3d^7$  vor. Allerdings besitzt das antiferromagnetische CoO einen merklichen kovalenten Anteil, der im *configuration interaction*-Bild (CI) durch  $\text{O}2p^5\text{Co}3d^8$ - und  $\text{O}2p^4\text{Co}3d^9$ -Konfigurationen beschrieben werden kann [76, 77]. Die Beiträge der jeweiligen Konfigurationen zur Grundzustandswellenfunktion  $\Psi_g = \alpha |3d^7\rangle + \beta |3d^8L\rangle + \gamma |3d^9L^2\rangle$  liegen in einer solchen Linearkombination bei  $\alpha=0.83$ ,  $\beta=0.16$  und  $\gamma=0.01$  [78]. Letztendlich ergibt sich die Kovalenz der Bindung aus einem Orbitalüberlapp mit gemeinsamen Elektronen (Hybridisierung). Die Valenzorbitale resultieren aus der Durchmischung von Co3d, O2p und Co4s-Orbitalen, können aber abhängig von ihrer Bindungsenergie als hauptsächlich O- oder Co-artig



**Abbildung 3.5:** Aufspaltung der Co3d-Orbitale im oktaedrischen und tetraedrischen Ligandenfeld der Sauerstoffionen. In dieser Darstellung sind neben den Kristallfeldenergien  $\Delta_{cf}$  auch die Austauschwechselwirkung unter den Elektronen  $\Delta_{ex}$  enthalten [74]. Eine Aufspaltung der Niveaus auf Grund der Austauschwechselwirkung ist nur zu erwarten, wenn ungepaarte Spins vorliegen.

diskutiert werden. Die tatsächliche Ladung ergibt sich dann aus dem Produkt von Hybridisierungsgrad und Besetzungszahlen.

Im Kristallfeld des Sauerstoffoktaeders ( $O_h$ ) mit kubischer Symmetrie spalten die Co3d-Orbitale in drei  $t_{2g}$ - und zwei  $e_g$ -Niveaus auf (Abbildung 3.5) [74], die dann auf Grund der Austauschwechselwirkung zwischen den Elektronen weiteren Niveaus der Minoritäten- ( $\beta$ ) und Majoritäten-Spins ( $\alpha$ ) aufspalten [79]. Normalerweise liegen die  $t_{2g}$ -Zustände in oktaedrischer Koordination energetisch tiefer als die  $e_g$ -Zustände, in CoO bedingt nach Hagelin-Weaver *et al.* aber die gegenüber der Kristallfeldenergie ( $\Delta_{cf}$ ) größere Austauschenergie ( $\Delta_{ex}$ ) führt zu einer Aufspaltung, in der die Majoritäten- $e_g$ -Zustände unterhalb der  $t_{2g}$ -Minoritäten liegen (Abbildung 3.5 mit  $\Delta_{ex} > \Delta_{cf}$ ) [74], wodurch vollständig gefüllte  $t_{2g}$ - und  $e_g$ -Majoritäten-Niveaus vorliegen und ein teilweise gefülltes  $t_{2g}$ -Band ( $t_{2g}(\uparrow)^3 e_g(\uparrow)^2$

$t_{2g}(\downarrow)^2 e_g(\downarrow)^0$ ) [79]. Die relative Lage der energetisch benachbarten  $e_g$  und  $t_{2g}$ -Orbitalen hängt von der Größe der Austauschwechselwirkung ab.

Die  $\text{O}2p$ -Zustände spalten durch die Wechselwirkung mit den  $\text{Co}3d_{t_{2g}}$ - und  $e_g$ -Orbitalen in  $\text{O}2p\text{-}\sigma$ - und  $\text{O}2p\text{-}\pi$ -Niveaus auf [75].

### $\text{Co}_3\text{O}_4$

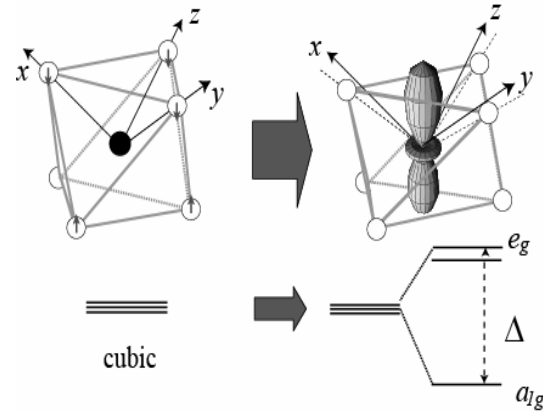
In der Spinellstruktur von  $\text{Co}_3\text{O}_4$  existieren für Kobalt zwei Oxidationszustände [80]. Hier liegen  $1/3$  der Co-Atome tetraedrisch koordiniert als  $\text{Co}^{2+}$ -Ionen vor und  $2/3$  als  $\text{Co}^{3+}$  in oktaedrischer Sauerstoffumgebung. Der Co–O-Bindungsabstand beträgt für die tetraedrische Koordination  $1.929 \text{ \AA}$  und  $1.919 \text{ \AA}$  für die Oktaedrische. In beiden Koordinationen spalten die  $\text{Co}3d$ -Zustände durch Einfluss des Kristallfeldes wieder in drei  $t_{2g}$ - und zwei  $e_g$ -Niveaus auf. Allerdings invertiert sich die energetische Lage der Niveaus in tetraedrischer Umgebung (Abbildung 3.5) und die Aufspaltung ist um den Faktor  $4/9$  geringer. Die Austauschwechselwirkung bedingt wiederum die Aufspaltung der Niveaus gemäß der Spinausrichtung in Majoritäten und Minoritäten. Die beiden  $e_g$ -Niveaus der tetraedrisch koordinierten  $\text{Co}^{2+}$ -Ionen sind voll besetzt, ebenso die Zustände der  $t_{2g}$ -Majoritäten ( $e_g(\uparrow)^2 e_g(\downarrow)^2 t_{2g}(\uparrow)^3 t_{2g}(\downarrow)^0$ ) (Abbildung 3.5), somit liegt eine *high-spin*-Konfiguration der  $\text{Co}^{2+}$ -Ionen vor [46]. Im Falle der oktaedrischen Umgebung der  $\text{Co}^{3+}$ -Ionen sind die  $t_{2g}$ -Niveaus vollständig besetzt und die  $e_g$ - leer, was zu einem resultierenden Spin von  $S=0$  führt.

Für die oktaedrisch koordinierten Ionen ist eine stärkere Mischung der  $\text{Co}3d$ - und  $\text{O}2p$ -Zustände zu erwarten, da der Orbitalüberlapp in dieser Geometrie größer ist. Verglichen mit dem der  $\text{Co}^{3+}$ -Ionen, sollten daher die  $\text{Co}^{2+}$ -Tetraeder einen eher ionischen Co–O-Bindungscharakter besitzen [74].

### $\text{CoO}_2$

Theoretisch kann  $\text{CoO}_2$  durch die vollständige Deinterkalation von  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  gewonnen werden. Für eine  $\text{CoO}_2$ -Lage kann die  $D_{3d}$  Punktsymmetrie angenommen werden, die sich aus der kubischen  $O_h$ -Symmetrie nach einer trigonalen Verzerung entlang der  $[111]$ -Richtungen ergibt [81]. Die  $\text{Co}3d$ -Orbitale spalten unter dem Einfluss des oktaedrischen (kubischen) Kristallfeldes in drei  $t_{2g}$ - und zwei  $e_g$ -Niveaus auf. Die weitere Verminderung der Symmetrie führt zur Aufspaltung der

**Abbildung 3.6:** Aufspaltung der  $t_{2g}$ -Orbitale im verzerrten  $\text{CoO}_6$ -Oktaeder. Durch die Kompression der  $\text{CoO}_2$ -Lagen spalten die  $t_{2g}$ -Zustände in  $e_g$ - und  $a_{1g}$ -Zustände auf. Letztere werden hierdurch stabilisiert.



$t_{2g}$ -Zustände in  $e_g$ - und  $a_{1g}$ -Niveaus (siehe Abbildung 3.6). Die  $t_{2g}$ -abgeleiteten  $e_g$ -Zustände hybridisieren mit den ursprüngliche  $e_g$  zu einem neuen Dublett  $e_g^{(1)}$  und  $e_g^{(2)}$ .

Mit zunehmender trigonaler Verzerrung steigt, einer LSDA+U Berechnung von Zhang *et al.* zufolge, auch der Grad dieser Durchmischung und der der Hybridisierung von Co3d-abgeleiteten  $e_g$ -Zustände mit O2p-Orbitalen [81].

Der Grundzustand von undotierten  $\text{CoO}_2$  kann als *low-spin*-Elektronenkonfiguration der  $\text{Co}^{4+}$ -Ionen verstanden werden ( $S = 1/2$ ,  $(a_{1g} \uparrow)^2 (e_g^{(1)} \uparrow)^2 (e_g^{(1)} \downarrow)^1 (e_g^{(2)} \uparrow)^0 (e_g^{(2)} \downarrow)^0$ ).

Da der Spin-Zustand der Co-Ionen in  $\text{CoO}_2$  durch verschiedene, konkurrierende Faktoren, wie das Kristallfeld, die Austauschwechselwirkung (Hundsche Regel) und abgeschirmte *on-site* Coulomb-Wechselwirkung, bestimmt wird, können je nach Größe dieser einzelnen Komponenten, einige Co-Ions den Autoren nach auch einen *intermediate-spin* Zustand einnehmen [81].

Gemäß der ZSA-Klassifizierung handelt es sich bei  $\text{CoO}_2$  um einen Ladungstransferisolator ( $U > \Delta$ ) [82] (siehe Kapitel 4.1).

## 4 Grundlagen: Modelle der elektronischen Struktur von Übergangsmetalloxiden

In  $\text{LiCoO}_2$  wird nach der Deinterkalation von etwa 5% der Lithiumionen ein Übergang von elektrisch isolierendem zu halbleiterartigem Verhalten beobachtet. Ein Metall-Isolator-Übergang (MIT) kann durch Unordnung (Anderson-Übergang) oder Korrelationseffekte der Elektronen (Mott-Übergang) hervorgerufen werden. Beide Effekte können unabhängig voneinander zu einem solchen Übergang führen, meist wird aber auch eine gegenseitige Beeinflussung beobachtet.

### 4.1 Mott-Hubbard- und Ladungstransferisolatoren

In der Literatur wurde lange Zeit kontrovers diskutiert, ob die Bandlücke in Übergangsmetalloxiden einen Mott-Hubbard- oder Ladungstransfer-Charakter besitzt. Für eine genaue Analyse wurde versucht die elektronische Struktur dieser Systeme mit Bandstrukturechnungen zu modellieren. Ein Problem bei der theoretischen Beschreibung der Bandstruktur von Übergangsmetalloxiden in frühen Studien war, dass im Ein-Teilchen-Modell ein metallisches Verhalten vorhergesagt wird, es sich jedoch bei vielen dieser Verbindungen um Isolatoren handelt. Das isolierende Verhalten wurde daher auf starke Korrelationseffekte unter den Elektronen zurückgeführt.

Mott und Hubbard (MH) schlugen ein Modell vor, in dem der Zusammenbruch der Ein-Elektronen-Näherung in (stark) korrelierten Systemen postuliert wurde (Abbildung 4.1). In einem Mott-Hubbard-Isolator ist demnach die Energiedifferenz zwischen ersten ionisierten Zustand ( $n-1$ ) und dem elektronenaffinitiven Zustand ( $n+1$ ) gegeben durch das sogenannte *Hubbard U* [83–85], siehe Gleichung 4.1. In einem solchen System treten keine Ladungsfluktuationen der Art  $d_i^n d_j^n \longleftrightarrow d_i^{n-1} d_j^{n+1}$  zwischen zwei Übergangsmetallionen (i, j) auf. Es wurde argumentiert, dass derartige d–d-Ladungsfluktuationen in korrelierten Systemen auf Grund hoher Werte von  $U$ , auf Grund starker d–d-Coulomb- und Austauschwechselwirkung,



energetisch ungünstig sind.

Die Hubbard-Energie  $U$  ist im ionischen Ein-Teilchen-Bild definiert als Energiedifferenz zwischen den ersten ionisierten und elektronenaffinitiven Zuständen:

$$U = E(|d^{n-1}\rangle) - E(|d^n\rangle) + E(|d^{n+1}\rangle) - E(|d^n\rangle) \quad (4.1)$$

Überwiegen die Energien dieser, in den  $d_i^n d_j^n \longleftrightarrow d_i^{n-1} d_j^{n+1}$  Ladungsfluktuationen beteiligten, Coulomb- und Austauschwechselwirkungen ( $U$ ) deutlich gegenüber der Ein-Teilchen-Bandbreite  $w$ , so ist die Behandlung von Elektronen im Bändermodell als delokalisierte Ladungsträger in einem konstanten Hintergrundpotential nicht mehr gültig.

In Systemen mit  $U \gg w$  werden also Hüpf-Prozesse der Ladungsträger (*hopping*) zwischen ionischen d-Zuständen unterdrückt, was eine Lokalisierung der Ladungsträger bewirkt, und es existiert eine Korrelationsenergielücke der Größe  $U$ .

Dieses einfache Bild ist wiederum nur geeignet, sofern keine Ladungstransfereffekte zwischen Übergangsmetall und den umgebenden Liganden auftreten. Für die frühen Übergangsmetalle ist dies gewährleistet (V, Ti), da hier die L–M-Ladungstransferlücke  $\Delta$  groß ist gegenüber  $U$ . Jedoch wurde für Co, Ni und Cu beobachtet man, dass die Bandlücke auch durch die Elektronegativität der Liganden beeinflusst wird und zum Teil direkt mit dieser korreliert. In diesem Fall besitzt die Bandlücke nicht mehr, wie in der Mott-Hubbard Theorie angenommen, einen d–d-artigen Charakter, sondern resultiert aus einem L–TM-Ladungstransfer  $p \rightarrow d$  (CT) [86]. In Systemen mit ionischer Bindung kann daher auch ein Metall–Liganden-Ladungstransfer der Art  $d^n \rightarrow d^{n+1}L$  (mit  $L$  als Loch in Valenzbandzuständen der Liganden) auftreten und die Ladungsfluktuationsenergie  $\Delta$  definiert werden:

$$\Delta = E(|d^{n+1}L\rangle) - E(|d^n\rangle) \quad (4.2)$$

Diese Ladungstransferenergie ist direkt mit der Elektronegativität des Anions und der Madelung-Energie<sup>1</sup> verknüpft. Insgesamt ist also für  $\text{LiCoO}_2$  durch die hohe

---

<sup>1</sup>In das Madelung-Potential („Gitterenergie“) geht der Oxidationszustand des Übergangsmetallions ein.

Oxidationsstufe des Kobalts ein großes Austauschintegral zwischen TM3d- und O2p-Zuständen zu erwarten (Ladungstransfer), und somit ein merklicher kovalenter Anteil der Co–O-Bindung.

Eine weitere mögliche Ladungsfluktuation, Ladungstransfers in leere 4s-Orbitale ( $d^n \longleftrightarrow d^{n-1} 4s^1$ ), kann in aller Regel auf Grund der energetisch hohen Lage der 4s-Orbitale vernachlässigt werden [87].

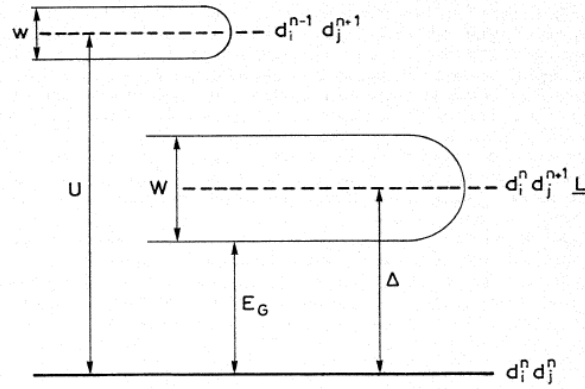
Die resultierende Bandbreite dieser Fluktuationstypen setzt sich im ionischen Modell, je nach Art der Wechselwirkung aus der Dispersionsbreite  $w$  der d- bzw.  $W$  der p-Bänder, additiv zusammen ( $d-d \rightarrow 2w$  bzw.  $p-d \rightarrow W+w$ ).

Die Mott-Hubbard-Theorie ordnet die späten Übergangsmetalloxide zwar den Isolatoren zu, allerdings ist dieses Modell wiederum nicht geeignet, um das metallische Verhalten mancher Sulfide zu erklären. Die Werte von  $U$  liegen für die Co-, Ni- und Cu-Monoxide bei 7–10 eV [86–88]. Für die entsprechenden Sulfide, die ein metallisches Verhalten zeigen, aber im Bereich von 1–2 eV [89].

Bei der Beschreibung von Übergangsmetalloxiden im rein ionischen Modell besitzen die Übergangsmetallionen (TM) im Grundzustand eine  $d^n$ -Konfiguration und die Sauerstoffliganden eine geschlossene  $p^6$ -Schale. Für die Besetzung der Orbitale des TM existieren oft eine Reihe von Möglichkeiten und somit auch verschiedene Anordnungen der Elektronenspins. Man unterscheidet hier *low-spin*, *intermediate spin*- und *high-spin*-Konfigurationen (siehe auch Abschnitt 3.3.3).

In Übergangsmetalloxidverbindungen bestimmen zwei konkurrierende Wechselwirkungen welche Spin-Konfiguration die energetisch günstigste ist. Auf der einen Seite führt die Austauschwechselwirkung  $J$  (*exchange energy*,  $\Delta_{ex}$ ) zur parallelen Orientierung der Spins (*high-spin*-Zustand, Hundsche Regel), auf der Anderen kann eine ausreichend große Kristallfeldaufspaltung (*crystal field energy*,  $\Delta_{cf}$ ) die Austauschwechselwirkung kompensieren und eine *low-spin*-Konfiguration im Grundzustand stabilisieren.

Je nach der relativen Größe von  $U$  und  $\Delta$  ergibt sich ein Mott-Hubbard-Charakter der Bandlücke (MH,  $U < \Delta$ ) oder ein ladungstransferartiger (CT,  $U > \Delta$ ), siehe Abbildung 4.1. Der Wert der Bandlücke ist gegeben durch  $E_g^{MH} = U - w/2$  bzw.  $E_g^{CT} = \Delta - w/2$ . Für die Fälle  $U < w/2$  und  $\Delta < w/2$  wird demnach ein metallischer Grundzustand erhalten (selbst für hohe  $U$ ). Für  $\Delta > w/2$  skaliert sich die Bandlücke für ein gegebenes Kation mit der Elektronegativität der Anionen bei



**Abbildung 4.1:** Energiediagramm/Bandlückencharakter für eine elektronische Anregung ausgehend von einem ionischen Grundzustand. Es werden zwei Fälle diskutiert: (1) MH-artig  $E_g = U - w/2$  und (2) CT-artig  $E_g = \Delta - W/2$  [90]. Die Dispersionsbreite  $w$  der d- bzw.  $W$  der p-Bänder resultiert aus Ladungsfluktuationen.

identischer Kristallstruktur.

Um kovalente Effekte diskutieren zu können, müssen Hybridisierungen zwischen den einzelnen Konfigurationen berücksichtigt werden, d.h. dass ein gemischter Grundzustand vorliegt, was in der Realität immer der Fall ist (jede Bindung besitzt gewissen Orbitalüberlapp).

Prinzipiell lassen sich daher im System  $\text{LiCoO}_2$  für die Ladungskompensation der Li-Leerstellen anhand der relativen Größe von  $U$  und  $\Delta$  also zwei Extremfälle unterscheiden. Zum einen die Kompensation durch  $\text{Co}^{4+}$ -Zustände für  $U < \Delta$ , zum anderen kompensierende Löcher im O2p-Band für  $U > \Delta$ . Allerdings wurden von van Elp *et al.* für CoO und auch  $\text{LiCoO}_2$  vergleichbare Werte für beide Größen in Cluster-Rechnungen erhalten ( $U \approx \Delta$ ) [46]. Nach der Klassifizierung im ZSA-Diagramm liegen beide Verbindungen im Übergangsbereich zwischen MH- und CT-Isolatoren (siehe unten) [82].

Von vielen Autoren wurden daher, gestützt auf experimentelle Ergebnisse, auch Löcher im O2p-Band durch einen Ladungstransfer  $d^n \rightarrow d^{n+1}L$ , abhängig von der Ladungstransferenergie  $\Delta$ , in den theoretischen Beschreibungen berücksichtigt. Die Röntgenabsorption an der O K-Kante von  $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$  hat beispielsweise gezeigt, dass sich die Löcher vor allem am Sauerstoff aufhalten und in der Nähe von Lithiumverunreinigungen lokalisiert sind [91], was zu einem halbleiterartigen Verhalten führt.

Die komplexe elektronische Struktur von Übergangsmetalloxiden macht eine theoretische Beschreibung durch Bandstrukturrechnungen sehr aufwändig, da Leitungs- und Valenzbänder zugleich lokalisierte und dispersive Zustände beinhalten. Zur Beschreibung der delokalisierten O2p- und Metall s und p-Bänder eignet sich zwar die Bändertheorie, sie versagt aber für lokalisierte 3d-Elektronen. Auf der anderen Seite sind Cluster-Rechnungen nicht geeignet, die Eigenschaften disperser Bänder zu erfassen (Aufwand), liefern aber brauchbare Ergebnisse für die 3d-Zustände.

Die tatsächliche elektronische Struktur liegt zwischen beiden Extremen und kann mit Methoden auf Basis der GGA-DFT (General Gradient Approximation) bzw. Hybridmethoden wie B3LYP (HDF, hybrid density functional) besser erfasst werden [92–94].

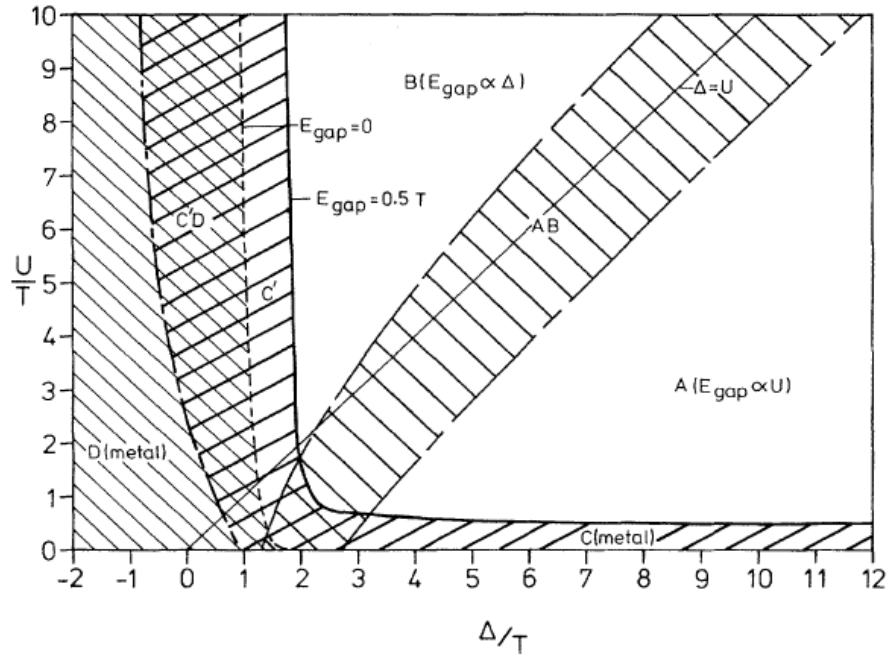
Die LDA-Näherung (local density approximation) der Dichtefunktionaltheorie (density functional theory, DFT) überschätzt den Grad der Kovalenz in der Regel, wohingegen Hartree-Fock (HF) meist stark ionische Verbindungen vorhersagen (Bandlücke LDA zu klein/HF zu groß).

Von Pollini wurde ein einfaches Modell vorgeschlagen, in dem Korrelations- und Hybridisierungseffekte berücksichtigt werden. Für einige Nickelhalide wurde der Grad der Ionizität der Bindung auf Grundlage der Phillips-Van Vechten Dielektrizitätstheorie<sup>2</sup> beschrieben [90].

Zaanen *et al.* untersuchten diese Materialien mit Cluster-Rechnungen im Rahmen des Anderson-Impurity-Modells, in dem Korrelations- (*Hubbard U*) und Ladungstransfereffekte berücksichtigt wurden [82]. Diese Zaanen-Sawatzky-Allen Theorie ist das bislang einzige Modell, das systematisch die Eigenschaften von Übergangsmetalloxiden zu beschreiben vermag. Von den Autoren wurde auf Grundlage dieser Theorie das bereits angesprochene ZSA-Diagramm erstellt (siehe Abbildung 4.2). Qualitativ wird darin abhängig von der relativen Größe von  $U$  und  $\Delta$  der Charakter der Bandlücke beschrieben. Unterschieden werden im Wesentlichen drei Bereiche mit  $U > \Delta$ ,  $U < \Delta$  und ein Übergangsbereich mit  $U \approx \Delta$ , dem auch LiCoO<sub>2</sub> zuge-

---

<sup>2</sup>In der Phillips-Van Vechten Dielektrizitätstheorie setzt sich die Energielücke  $E_g^{Phillips}$  aus einem homöoploaren ( $E_h$ , kovalenter Anteil) und einem heteropolaren Beitrag ( $C$ , ionischer Anteil) zusammen, wobei gilt:  $E_g^{Phillips} = \sqrt{(E_h^2) + C^2}$  (pythagorassche Summe). Die homöoploare Energielücke  $E_h$  skaliert sich mit dem Bindungsabstand von Metall und Ligand ( $E_h = \alpha(d_{ML})^x$ ). Der ionische Beitrag kann mit über die Phillips Elektronegativität definiert werden ( $C(AB) = \beta(\frac{Z_A}{r_A} - \frac{Z_B}{r_B}) \exp(-K_s \frac{r_a + r_b}{2})$  mit dem Fermi Abschirmparameter  $K_s = \frac{4K_F}{\pi a_0}$ ). Die Ionizität der Bindung ist dann gegeben durch das Verhältnis  $f_i = \frac{C^2}{E_g^2}$ , entsprechend gilt für den kovalenten Anteil  $f_h = \frac{E_h^2}{E_g^2}$ .



**Abbildung 4.2:** Das ZSA-Diagramm unterteilt sich in die Bereiche (A) Mott-Hubbard Isolatoren:  $E_g \propto U$  (schwere Elektronen und Löcher,  $V^{3+}$ -,  $Ti^{3+}$ -,  $Cr^{3+}$ -Oxide); (B) Ladungstransfer Halbleiter:  $E_g \propto \Delta \propto EN_{Anionen}$  ( $Cu^{2+}$ -,  $Ni^{2+}$ -Halogenide); (AB) Übergangsbereich: (mittel schwere Löcher, schwere Elektronen,  $NiO$ ,  $NiF_2$ ,  $CuF_2$ ); (C) d-Band Metalle: (schwere Elektronen und Löcher, HT-Phasen der  $V^{3+}$ -,  $Ti^{3+}$ -,  $Cr^{3+}$ -Oxide); (D) „p-Typ“ Metalle: Löcher im Anionenvalenzband (leichte Löcher,  $CuS$ ,  $CuSe$  und  $NiSe$ ); (CD-C'D) Übergangsbereich: starke Fluktuationen zwischen  $d^n$ ,  $d^{n+1}L$ ,  $d^nL$ ,  $d^{n+1}$ -Zuständen (großes  $U$   $NiS$ , kleines  $U$   $TiS_2$ ,  $TiSe_2$ ).

rechnet wird. Für  $U > \Delta$  erhält die Bandlücke einen Ladungstransfercharakter mit  $E_{gap} \propto \Delta$ . Hingegen kann für  $U < \Delta$  ein Mott-Hubbard-Verhalten erwartet werden. Die Bandlücke ist dann proportional zur Coulomb-Wechselwirkung der Elektronen ( $E_{gap} \propto U$ ). Für ein unkorreliertes System ( $U=0$ ) hat  $\Delta$  keinen Einfluss (Ein-Teilchen-Modell), und das System zeigt ein metallisches Verhalten ( $E_g=0$ ). Ebenso wurde auch für große Werte von  $U$  eine metallisches Verhalten vorhergesagt, sofern  $\Delta < W/2$  ist.

Die elektronische Struktur von  $LiCoO_2$  wurde von den Autoren Czyzyk *et al.* mittels DFT-Rechnungen im Rahmen der Ein-Teilchen-Näherung (*single-particle*) beschreiben [47]. Der Vergleich dieser Rechnungen mit verschiedenen spektroskopischen Methoden lieferte hier eine recht gute Übereinstimmung für die Valenzbandzu-

standsdichte. In einer jüngeren LDA-Studie von Marianetti *et al.* wurde der Metall-Isolator-Übergang als Mott-Übergang, hervorgerufen durch das *Impurity*-Potential der Li-Leerstellen, identifiziert [73].



## 5 Dünn-schichtbatterien

Im Folgenden wird eine Übersicht über die Eigenschaften und die präparativen Aspekte bei der Herstellung von Dünn-schichtbatterien geliefert, insbesondere wird auf das Kathodenmaterial  $\text{LiCoO}_2$  eingegangen. Der typische Aufbau einer Dünn-schichtbatterie ist in Abbildung 5.1 gezeigt. Für die Wirkungsweise sind alle Schichten in ihren Volumeneigenschaften und in ihrer Textur, aber auch die Grenzflächen zwischen den Phasen zu optimieren.

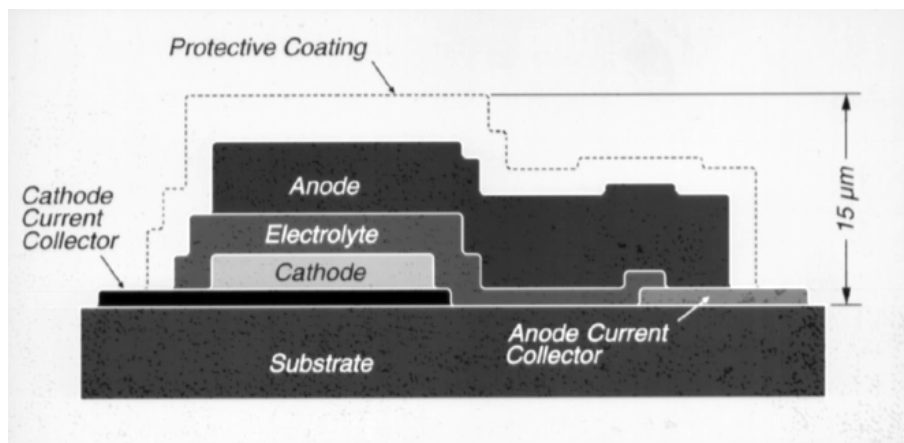
### 5.1 Präparation und Eigenschaften dünner $\text{LiMO}_2$ -Schichten

#### 5.1.1 Einfluss der Temperatur

Antaya *et al.* analysierten die resultierenden Kristallstrukturen von  $\text{LiCoO}_2$ -Schichten, die mittels *pulsed laser deposition* (PLD) bei Substrattemperaturen zwischen  $150\text{--}680^\circ\text{C}$  in Sauerstoffatmosphäre präpariert wurden [96]. Abscheidungen unter einem Sauerstoffpartialdruck von 2000 mTorr lieferten für Temperaturen zwischen  $22\text{--}250^\circ\text{C}$  die Kochsalzstruktur, zwischen  $300\text{--}450^\circ\text{C}$  die modifizierte Spinellstruktur (LT- $\text{LiCoO}_2$ ) und bei  $680^\circ\text{C}$  die rhomboedrische Schichtstruktur (HT- $\text{LiCoO}_2$ ). Ein Schichtwachstum bei Substrattemperaturen zwischen  $500\text{--}550^\circ\text{C}$  produzierte eine Mischphase aus spinell- und schichtartigen  $\text{LiCoO}_2$ . Erhöhte Temperaturen während der Abscheidung führen zu einer ausgeprägten Ordnung der Kationen und begünstigen das Vorliegen großer Körner [96]. Letztere Beobachtung wurde von Perkins *et al.* bestätigt [97]. Hier wurde eine Zunahme der Korngröße von PLD-Schichten mit steigender Substrattemperatur im Bereich von  $400\text{--}700^\circ\text{C}$  beobachtet.

Eine Analyse der strukturellen und elektrochemischen Eigenschaften wurde von





**Abbildung 5.1:** Schematische Darstellung einer Dünnschichtbatterie nach Bates *et al.* [95]. Neben Anode, Elektrolyt und Kathode gehören auch die elektrischen Kontakte zu den essentiellen Komponenten eines solchen Aufbaus.

Fonseca *et al.* an dünnen  $\text{LiCoO}_2$ -Schichten durchgeführt [98]. Die mittels Rf-Magnetron-Sputtern bei Raumtemperatur in einer  $\text{O}_2/\text{Ar}$ -Atmosphäre abgeschiedenen Kathoden sind zunächst amorph. Eine Temperaturbehandlung führt ab  $300^\circ\text{C}$  zu einer strukturellen Reorganisation, gefolgt von der Kristallisation der Schichten bei höheren Temperaturen. Beide Schichtarten sind elektrochemisch aktiv und liefern Potentiale um 3.45 V. Das kristalline Material wurde als Mischphase charakterisiert, bestehend aus  $\text{LiCoO}_2$  und  $\text{Li}_{1.47}\text{Co}_3\text{O}_4$  (Li interkaliert in  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ). Beim Zyklieren des kristallinen Materials traten irreversible, strukturelle Änderungen auf, die die Zyklierbarkeit einschränken.

Der Einfluss der Substrattemperatur bei der Rf-Sputterabscheidung von  $\text{LiCoO}_2$  wurde ebenfalls von Liao *et al.* untersucht [99]. Der Grad der Kristallisation der Schichten wächst mit steigender Substrattemperatur, ebenso wird das Kornwachstum beeinflusst. Für Substrattemperaturen von 500, 600 und  $700^\circ\text{C}$  wurden Korngrößen von 60, 95 und 125 nm berichtet. Mit steigender Temperatur verbessern sich ebenfalls die elektrochemischen Eigenschaften dieser Proben. Für die erste Entladung konnten Kapazitäten von 41.77, 50.62 und  $61.16 \mu\text{Ahcm}^{-2}\mu\text{m}^{-1}$  erhalten werden, bzw. für den 50. Zyklus 58.1, 72.2 und 74.9% der Kapazität der ersten Entladung.

Chiu *et al.* synthetisierten dünne Schichten verschiedener Verbindungen mittels Rf-Magnetron-Sputtern, die der Klasse  $\text{LiMO}_2$  angehören [100]. Den Autoren nach konnte schon bei  $400^\circ\text{C}$  HT- $\text{LiCoO}_2$  erhalten werden. Der Gruppe Whitacre *et al.*

gelang die Herstellung nanokristalliner, elektrochemisch aktiver  $\text{LiCoO}_2$ -Schichten bereits bei  $300^\circ\text{C}$  [101] - weniger als die Hälfte der, aus der Literatur bekannten, *post-annealing* Temperaturen für HT-Volumenmaterial. Für die Abscheidung bei Raumtemperatur wurden nanokristalline Filme mit (104)-Textur und Gitterverzerrung berichtet. Durch den Tempersschritt wächst die Korngröße und die Verzerrung des Gitters, sowie der Widerstand der Schichten werden minimiert. Die Herstellung von  $\text{LiCoO}_2$  bei tiefen Temperaturen mit guten elektrochemischen Eigenschaften ist von der technologischen Seite her für die Integration von Dünnschichtbatterien von großer Bedeutung.

### 5.1.2 Einfluss des Arbeitsdrucks und der Gaszusammensetzung

Der Einfluss der Prozessparameter der Rf-Ar-Ionenzerstäubung, wie der Arbeitsdruck, das Ar/ $\text{O}_2$ -Mischungsverhältnis und die Substrattemperatur auf die Eigenschaften von  $\text{LiCoO}_2$ -Schichten wurde von Liao *et al.* untersucht [99]. Bei  $250^\circ\text{C}$  abgeschiedene Filme besaßen eine nanokristalline Struktur mit (104)-Vorzugsorientierung. Durch einen Tempersschritt bei  $500\text{--}700^\circ\text{C}$  wird einphasiges HT- $\text{LiCoO}_2$  erhalten, sofern die Schicht unter einem Sauerstoffpartialdruck von 5-10 mTorr wachsen konnte. Für davon abweichende Partialdrücke wird eine zusätzliche Fremdphase,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , beobachtet. Verändert man das Ar/ $\text{O}_2$ -Verhältnis, so ändert sich auch die Rate der Deposition, da Argon die Sputtereffizienz deutlich erhöht [99].

Antaya *et al.* haben bei der PLD Abscheidung von  $\text{LiCoO}_2$  bei  $550^\circ\text{C}$  unter einem Sauerstoffpartialdruck von 2000 mTorr eine Mischphase aus der HT- und LT-Modifikation erhalten [96]. Durch Erniedrigen des Sauerstoffpartialdrucks auf 100 mTorr konnte auch bei dieser Temperatur die reine HT-Phase erhalten werden. Ein reduzierter Sauerstoffpartialdruck scheint die Formierung der HT-Phase bei niedrigeren Temperaturen zu begünstigen.

Kim *et al.* testeten den Einfluss der Gasart bei der Auslagerung von Dünnschichtkathoden. Amorphe  $\text{LiCoO}_2$ -Schichten wurden zwischen  $700\text{--}900^\circ\text{C}$  in einer Ar- bzw. einer  $\text{O}_2$ -Atmosphäre ausgelagert [102]. Die Autoren konnten für letztere verbesserte Zykliereigenschaften und eine bessere thermische Stabilität beobachten. Diskutiert wurden die Unterschiede zur Kristallisation in Ar-Atmosphäre im Zusammenhang mit Korngrenzen, Oberflächenrauigkeiten, und der Ausdiffusion von Sauerstoff. Eine im AFM beobachtete Aufräuhung der Oberfläche ( $> 800^\circ\text{C}$ ) führt zwar zu erhöhten initiellen spezifischen Kapazitäten, verschlechtert aber die Lang-

zeitzyklischer Stabilität.

In einer weiteren Studie von Levasseur *et al.* wurde die Zusammensetzung von in Ar bzw. in einem Ar/O<sub>2</sub>-Gemisch gesputterten LiCoO<sub>2</sub>, LiNiO<sub>2</sub> und LiNi<sub>0.7</sub>Co<sub>0.3</sub>O<sub>2</sub>-Schichten untersucht [103]. Die Stöchiometrie wurde mit RBS („*Rutherford backscattering spectroscopy*“) und PIGS („*proton induced gamma-ray emission*“) ermittelt. Die Zusammensetzung der Schichten wird vor allem durch den Sauerstoffpartialdruck während der Abscheidung beeinflusst. Festgestellt wurde ein generelles Lithiumdefizit in den Schichten und für LiCoO<sub>2</sub> ein Überschuss an Sauerstoff, der auf Grund der sehr kleinen Korngröße dieses Systems (ca. 5 nm), gleichbedeutend mit einem hohen Oberfläche-zu-Volumenverhältnis, einer defektreichen Korngrenzphase zugeordnet wurde.

### 5.1.3 Kationenordnung

Zu dieser Fragestellung gelang Rao *et al.* der Nachweis einer strukturellen Unordnung von Co<sup>3+</sup>- und Li<sup>+</sup>-Ionen mit Hilfe der Infrarotspektroskopie [104]. Demnach existieren zwei oktaedrische Umgebungen für Kobalt(III)-Ionen, die sich in Natur der zweiten Koordinationsschale unterscheiden. Zugeordnet wurden diese Banden zu Co<sup>3+</sup>-Ionen in Co<sup>3+</sup>- bzw. in Li<sup>+</sup>-Lagen (3a, 3b). Die Ladungsneutralität soll für letztere durch benachbarte O<sup>-</sup>-Ionen gewährleistet bleiben. Für Lithium wurden zwei Banden beobachtet, die womöglich aus der Besetzung von oktaedrischen und tetraedrischen Gitterplätzen resultieren oder durch vorliegende ungeordnete Bereiche in der Schicht (amorphe Korngrenzphase).

Song *et al.* haben unter Anwendung der Mikro-Raman-Spektroskopie eine laserinduzierte Phasenumwandlung von rhomboedrischen LiCoO<sub>2</sub> zur kubischen Spinellstruktur beobachtet [105]. Dieser Effekt wurde als Reaktion zwischen Film und Co-Substrat diskutiert, möglicherweise unter Bildung von Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> oder CoO an der Grenzfläche zum Substrat, die zu einer Li-armen, kubischen Spinellphase LiCo<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> mit ausgeprägter Kationenunordnung führt (siehe auch Abschnitt 8.2.2).

Antaya *et al.* haben mittels PLD bei Temperaturen zwischen 22–250 °C dünne LiCoO<sub>2</sub>-Schichten mit Kochsalzstruktur hergestellt [96]. Mit der Erhöhung der Temperatur konnte auch LT- und HT-LiCoO<sub>2</sub> erhalten werden. Für die Filme mit Kochsalzstruktur wurden deutliche Abweichungen von der Stöchiometrie beobachtet (Li<sub>0.5</sub>Co<sub>1.5</sub>O<sub>2</sub> und Li<sub>0.75</sub>Co<sub>1.25</sub>O<sub>2</sub>). Hier war es nicht möglich, wie im Falle der LT-Phase, durch eine Temperaturbehandlung die ungeordnete Kationenverteilung

lung in die geordnete Schichtstruktur der HT-Phase zu überführen. Im Falle der Kochsalzphase wurde auch eine Abnahme der Gitterkonstante mit steigender Temperatur beobachtet, was von Johnston *et al.* mit wachsender Unordnung in der Kationenverteilung erklärt wurde (Co zufällig durch Li ersetzt im CoO-Gitter mit Kochsalzstruktur) [30].

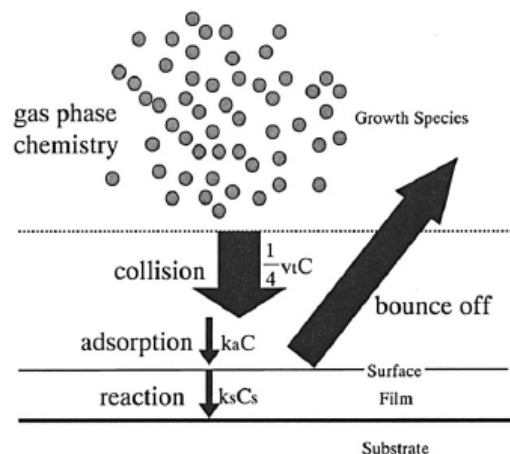
Dupin *et al.* analysierten die Oberflächenzusammensetzung und -Bindungsverhältnisse Rf-gesputterter  $\text{LiCoO}_2$ -Schichten mit XPS vor und nach verschiedenen Stadien der Auslagerung von Lithium aus der Struktur [106]. Die delithiierten Proben wurden durch elektrochemische Deinterkalation in *ex-situ*-Zellen hergestellt, und anschließend in einer Glovebox vom flüssigen Elektrolyten befreit und getrocknet. Um einen möglichen Einfluss des Elektrolyten zu erkennen, wurde das Experiment mit zwei unterschiedlichen Elektrolyten durchgeführt. Die Autoren berichten auf Grundlage einer Rumpfniveau (*core-level*) und Valenzband-Analyse zwei formelle Oxidationsstufen der Kobaltionen (+III und +IV) und zwei Umgebungen für Lithiumionen (oktaedrisch und tetraedrisch). Die untersuchten Schichten besaßen einen Sauerstoffüberschuss, der ungewöhnliche Koordinationen mit Metallionen und stärker kovalenten Co–O Bindungen zugeschrieben wurde. TEM Untersuchungen deuten darauf hin, dass diese sauerstoffreichen Phasen an Korngrenzen und zufällig orientierten Nanodomänen lokalisiert sind.

#### 5.1.4 Sputtereffekte

Whitacre *et al.* haben den Einfluss veränderter Target-Eigenschaften durch den Rf-Sputterbetrieb über längere Zeiträume untersucht [107]. Hierzu wurde die Qualität von Schichten analysiert, die mit einem frischen Target und einem Target hergestellt wurden, das bereits 100 Stunden dem Sputterprozess ausgesetzt war. Während sich die Kristallinität und Morphologie der Schichten nicht unterscheidet, wurden mit RBS/ICP-MS leichte Abweichungen im Li/Co-Verhältnis der Schichten beobachtet. Ein neues Target liefert leicht Li-reiche Schichten, wohingegen nach längerer Nutzung an Lithium verarmte Schichten erhalten wurden.

Ausgehend von stöchiometrischen Sputtertargets wurden von Kim *et al.* bei RT amorphe Schichten erhalten, die in einem *post-annealing* Schritt kristallisiert wurden [108]. Ein beobachtetes Lithiumdefizit der Schichten wurde versucht, mit dem Einsatz überstöchiometrischer Targets entgegen zu wirken. Aus diesen Versuchen

**Abbildung 5.2:** Darstellung relevanter Prozesse bei der Schichtabscheidung aus der Gasphase [110]. Auf die Kollision und Adsorption der Wachstumsspezies folgt die Schichtbildung bzw. die Desorption.

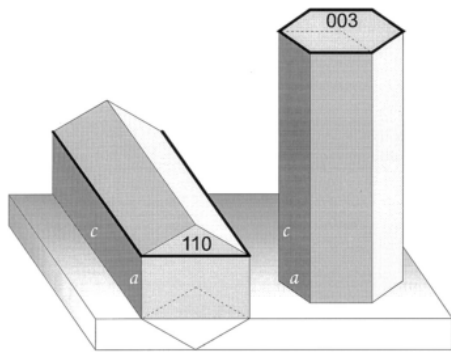


konnte abgeleitet werden, dass ein Überschuss des Precursors  $\text{Li}_3\text{CO}_4$  eine nicht-Stöchiometrie verstärkt.

## 5.2 Schichtwachstum und Textur

Die Entwicklung der Oberflächenmorphologie amorpher  $\text{LiCoO}_2$ -Filme bei thermischer Behandlung wurde von Kleinke *et al.* mittels AFM verfolgt [109]. Für die Charakterisierung der Oberflächenmorphologie wurde das Konzept der fraktalen Geometrie adaptiert (Rauhigkeit). Der wichtigste Parameter ist hier die Oberflächenrauheit. Die Fraktalität der Oberfläche wird bestimmt durch die Wachstumsdynamik, die entweder mit linearen Diffusionsmodellen beschrieben werden können oder dem nicht-linearen Kardar-Parisi-Zhang (KPZ) Modell. Das System  $\text{LiCoO}_2$  zeigt einen klaren Übergang von amorphen zu kristallinen Strukturen. Dieser Übergang ist abhängig von einer Korrelationslänge, die verbunden ist mit dem effektiven Radius der kristallinen Domäne (Korngröße), und die sich mit der *annealing*-Temperatur erhöht. Die Aktivierungsenergie für die strukturelle Umwandlung von amorph nach kristallin beträgt  $E_a = 0.11 \pm 0.01 \text{ eV}$ .

Die Autoren Nishioka *et al.* entwickelten ein Modell zur Vorhersage der bevorzugten kristallographischen Orientierung dünner CVD-Schichten [110]. Angenommen wird, dass der Oberflächenwachstumsprozess zusammengesetzt ist aus der Kollision, Adsorption und Reaktion von einer Wachstumsspezies (Abbildung 5.2). Vorhergesagt wird mit steigender Substrattemperatur ein Wechsel von amorphen Schichten, zu einer Orientierung zum Substrat entlang der dichtest gepackten Ebene, hin zu



**Abbildung 5.3:** Mögliche Orientierungen der Einheitszelle von HT-LiCoO<sub>2</sub> bei der Dünnschichtpräparation [112].

einer Orientierung entlang der Ebene mit der schnellsten Absorption, bis schließlich eine zufällige Verteilung vorliegt.

### 5.2.1 Textur durch mechanische Verspannungen

Die Textur und Vorzugsorientierung Rf-gesputterter LiCoO<sub>2</sub>-Schichten ist, nach einer Studie von Bates *et al.*, abhängig von der Schichtdicke [111]. Für Schichten, die dicker als 1  $\mu\text{m}$  sind, wurde nach einem Tempersschritt bei 700 °C festgestellt, dass über 90% der Körner eine Orientierung der (101)- und (104)-Ebenen parallel zum Substrat aufweisen und weniger als 10% (003)-orientiert sind. Unterhalb 1  $\mu\text{m}$  nimmt der Anteil der (003)-orientierten Körner zu, bis bei einer Dicke  $< 0.05 \mu\text{m}$  alle Körner diese Orientierung aufweisen. Diese extreme Texturierung wird, nach Meinung der Autoren, im Falle der dickeren Schichten hervorgerufen durch die Tendenz zur Minimierung der Energie mechanischer Spannungen im Volumenmaterial, und für sehr dünne Schichten durch die Verringerung der Oberflächenenergie. Untersucht wurde der Einfluss der Gaszusammensetzung, der Abscheiderate, des Substratbias und der Temperatur auf die Textur. Hierbei hat sich gezeigt, dass letztere eine Änderung der Orientierung von (101)-(104) nach (003) bewirken kann (vergleiche Abbildung 5.3). Vermutete Unterschiede in der Interkalationskinetik für (101)/(104)- und (003)-Texturen konnten allerdings nicht nachgewiesen werden, da der Widerstand der Zellen vor allem durch den Elektrolyten bzw. die Grenzfläche zum Elektrolyten dominiert wurde.

In einer früheren Veröffentlichung von Hart und Bates wurden Spannungsenergien  $u$  für verschiedene dicht gepackte Ebenen in LiCoO<sub>2</sub> berechnet [113]. Danach ergibt sich die Reihenfolge  $u(003) \gg u(104) > u(101)$ . Die beobachtete (101)-Textur bei Schichtdicken  $> 1 \mu\text{m}$  wird mit der Tendenz zur Minimierung der Volumenspannungen erklärt, die aus der unterschiedlichen thermischen Ausdehnung von Substrat

und Schicht resultieren. Weniger bedeutsam sind demnach intrinsische Spannungen des *as-grown* Films oder die Oberflächenenergie.

### 5.2.2 Einfluss der Temperatur

Mittels Rf-Magnetron-Sputtering wurden von Chiu *et al.* auf ITO-Substraten texturierte  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiNiO}_2$ ,  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$  und  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  Schichten aufgewachsen [100]. Ab Temperaturen zwischen 350–450 °C wurden kristalline Schichten erhalten, deren Textur über die Substrattemperatur kontrolliert werden konnten. Im Falle der Schichtoxide, so die Autoren, scheint die Ausprägung der Vorzugsorientierung auch vom Typ des Übergangsmetalls beeinflusst zu werden.

In einer Studie von Bouwman *et al.* wurden dünne  $\text{LiCoO}_2$ -Schichten mit PLD und Rf-Sputtern präpariert, und der Einfluss des Substratmaterials und von *annealing* Schritten auf die Mikrostruktur untersucht [112]. Getemperte PLD-Filme zeigten eine Ausrichtung der (00 $l$ )-Ebenen parallel zum Substrat, während die Rf-Sputter-Abscheidung zu einer parallelen Orientierung der (110)-Ebenen zum Substrat führte. Allerdings konnte die (003)-Textur auch für gesputterte Schichten nach längerem Tempern bei 600 °C beobachtet werden. Dieser Studie nach hat die Annealing-Prozedur entscheidenden Einfluss auf die Entwicklung der Schichtorientierung, und weniger der Substrattyp oder die Schichtdicke.

### 5.2.3 Einfluss der Art des Substrats

Um den Einfluss der Substrateigenschaften auf die Mikrostruktur und die elektrochemischen Eigenschaften auf  $\text{LiCoO}_2$ -Schichten zu untersuchen, wurden von Lee *et al.* Kathoden auf gesinterten  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und Si/SiO<sub>2</sub> (100) abgeschieden und anschließend einer Temperaturbehandlung bei 800 °C in Sauerstoffatmosphäre ausgesetzt [114]. Vor der Rf-Magnetron-Deposition wurde jeweils eine Pt-Schicht aufgebracht, und im Falle des Si/SiO<sub>2</sub> zusätzlich eine Ti-Pufferschicht um die Haftung der Pt-Elektrode zu gewährleisten. Als Ergebnis dieser Untersuchung wurde für  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Substrate das Auftreten großer Körner mit vielen Rissen berichtet. Die Schichten auf thermisch oxidierten Si-Substraten hingegen besaßen sehr kleine und gleichförmige Körner. Ein Vergleich der elektrochemischen Eigenschaften lieferte für letztere deutlich bessere Charakteristika. Die Ursachen für die beobachteten

Unterschiede wurden auf den Einfluss der Teilchengröße und der Oberflächenmorphologie zurückgeführt, und auf den um den Faktor zwei höheren Widerstand des elektrischen Kontakts auf den Aluminasubstraten („*current-collector*“).

Die PLD-Abscheidung von  $\text{LiCoO}_2$  und  $\text{LiCo}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{O}_2$  auf  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  und ITO wurde von Perkins *et al.* untersucht [97]. Beide Materialien bildeten auf  $\text{SnO}_2$  ohne Vorzugsorientierung dichte Schichten mit einer (003) Textur aus, (200) orientiertes  $\text{ZnO}$  lieferte eine annähernd zufällige Verteilung der Kornorientierung. Im Falle des ITO-Substrates trat eine (101) und (110) Texturierung des  $\text{LiCoO}_2$  Films auf.

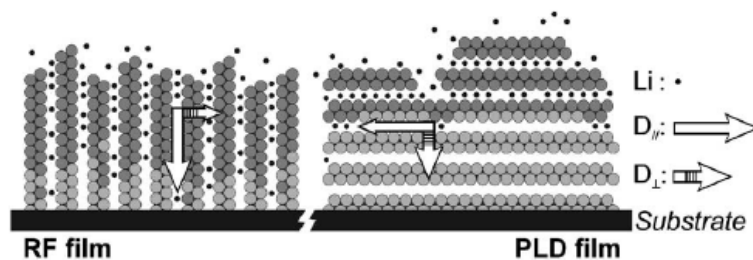
#### 5.2.4 Einfluss der Wachstumskinetik

In einer weiteren Untersuchung von Bouwman *et al.* wurde die Abhängigkeit der Schichtorientierung von der Depositionsmethode mit der unterschiedlichen Rate der Abscheidung erklärt [115]. Demnach werden bei hohen Depositionsraten (PLD) dicht gepackte (00 $l$ ) Ebenen, die die größte Dichte und geringste Oberflächenenergie besitzen, bevorzugt parallel zum Substrat aufwachsen, wohingegen die (110)-Textur bei niedrigen Raten erwartet wird.

### 5.3 Elektrochemisches Verhalten

Das Entladeverhalten von 40 Li/LiPON/ $\text{LiCoO}_2$  Festkörperbatterien mit Schichtdicken des aktiven Kathodenmaterials zwischen 50 nm und 4  $\mu\text{m}$  wurde von Dudney *et al.* analysiert [116]. Für alle Kathoden (mit Ausnahme der dünnsten) hat sich gezeigt, dass im Potentialbereich 3.0 – 4.2 V die Entladekapazität limitiert wird durch das Diffusionsvermögen von Lithium in  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  und letztendlich durch die Bildung einer elektrisch isolierenden Schicht an der Grenzfläche für  $x$  gegen 1.0. Es hat sich bei einer AC Impedanzanalyse herausgestellt, dass die Lithiumdiffusionsrate für Synthesen  $\leq 700^\circ\text{C}$  empfindlich von den Präparationsbedingungen beeinflusst werden. Eine erhöhte Li-Mobilität im Bereich  $0.96 < x < 1.0$  würde nach Auffassung der Autoren die verfügbare Energiedichte dieser Dünnschichtbatterien deutlich steigern.





**Abbildung 5.4:** Orientierung der Li-Diffusionsebene in  $\text{LiCoO}_2$ -Schichten relativ zur Elektrolytgrenzfläche gemäß Bouwman *et al.* [115].

### 5.3.1 Einfluss der Textur auf die Interkalationskinetik

Bouwman *et al.* analysierten den Einfluss der unterschiedlichen Texturierung von PLD und Rf-Schichten auf das elektrochemische Verhalten bei der Lithium Ein- und Auslagerung [115]. In der geordneten Schichtstruktur des  $\text{LiCoO}_2$  ergeben Orientierungen mit der Li-Diffusionsebene senkrecht zum Substrat (Rf), bzw. zum Elektrolyten (Abbildung 5.4), ein deutlich besseres Interkalationsverhalten (2D-Diffusion). Diese Schichten lieferten beim Zyklieren Kapazitäten nahe an der theoretischen Erwartung und wiesen bei hohen Stromdichten nur geringe Überspannungen auf. Die elektrochemische Aktivität ungünstig orientierter Schichten kann allerdings verbessert werden, indem Defekte in das Material eingebracht werden, die die Lithiumebenen besser zugänglich machen. Beispielsweise können Risse erzeugt werden durch Verwenden aufgerauhter Substrate, HT-Temperschritte oder lithographische Strukturierung.

In einer weiteren Studie von Bouwman *et al.* konnte der kritische Einfluss der Schichtorientierung auf die Interkalationsrate und die Zykliereffizienz nachgewiesen werden [117]. Offenbar ist die Interkalationsrate geeignet orientierter (nicht-(003)) Rf-Schichten nicht diffusions-limitiert, aber behindert durch einen großen Ladungstransferwiderstand durch Bildung einer Festkörper-Elektrolyt-Phasengrenze („solid electrolyte interphase“, SEI).

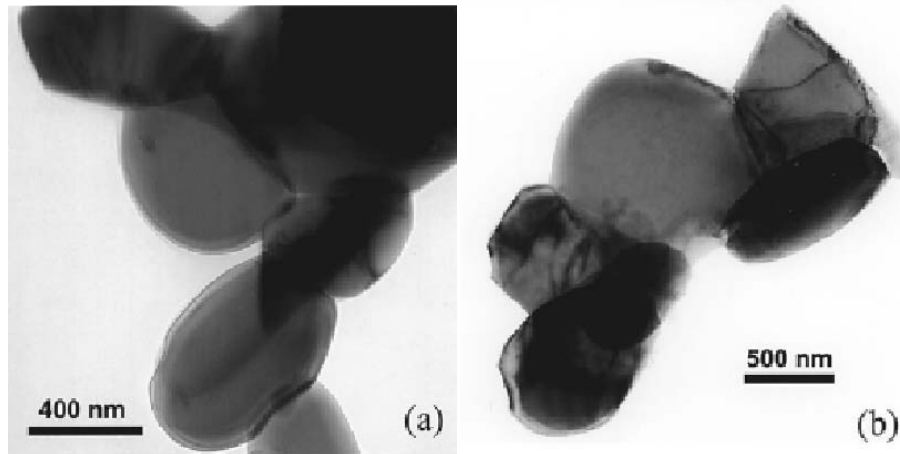
Untersuchungen von Kim *et al.* zufolge sind die Gitterkonstanten dünner  $\text{LiCoO}_2$ -Schichten im geladenen Zustand abhängig von den Abscheidebedingungen, und der daraus resultierenden Vorzugsorientierung [118]. Schichten, die bei Raumtemperatur mit Rf-Magnetron-Sputtern deponiert und anschließend *ex-situ* getempert wurden, zeigten neben einer ausgeprägten (003)-Textur, eine vernachlässigbare Ausdehnung der Gitterkonstanten  $c$  bei 4.2 V im ersten Entladezyklus. Dies

steht im Widerspruch zu der beobachteten Expansion bei  $\text{LiCoO}_2$ -Pulverproben um 3% für  $x = 0.5$ . Ein Vergleich der aus *pseudopotential total-energy* Rechnungen erhalten Gesamtgitterenergie des relaxierten und des verspannten Gitters von  $\text{Li}_{0.5}\text{CoO}_2$  (0% Gitterexpansion), lieferte für letzteres einen nur leicht höheren Wert ( $\Delta 80 \text{ meV}/\text{Li}_{0.5}\text{CoO}_2$ ). Dies zeigt, dass eine verringerte Ausdehnung durchaus denkbar ist. Mit dem fortschreitenden Zyklieren tritt bei diesen Proben eine Aufspaltung des (009)-Reflexes bei 4.2 V auf, wodurch zwei Gitterkonstanten  $c$  erhalten werden. Zum einen  $14.01 \text{ \AA}$ , was der  $c$ -Konstante vor dem Zyklieren entspricht, und  $14.40 \text{ \AA}$ , analog zu  $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ -Pulvern bei  $x = 0.5$ . Im Gegensatz dazu zeigten Schichten, die unter modifizierten Bedingungen hergestellt wurden und nur eine schwache (003)-Vorzugsorientierung besaßen, ein mit Pulverproben vergleichbares Verhalten (vergleiche Argumentation von Jonston *et al.* und Antaya *et al.* in 5.1.3 auf Seite 48).

## 5.4 Degradationsmechanismen

Jang *et al.* untersuchten das Zyklierverhalten von  $\text{LiCoO}_2$ -Schichten, integriert in Festkörperbatterien [119], unter Verwendung von LiPON als Festkörperelektrolyt [120]. Die Schichten mit Korngrößen von  $0.3 \text{ }\mu\text{m}$  wurden zwischen  $3.0 \text{ V} - 4.4 \text{ V}$  mit  $0.1 \text{ mA}/\text{cm}^2$  zyklisiert, und zeigten hohe Kapazitäten von  $170 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$  und Energiedichten von  $690 \text{ mWh}/\text{g}$  bei gleichzeitig exzellenter Zyklenstabilität. Bei Spannungen  $> 4.4 \text{ V}$  nahm der Zellwiderstand zu, was zu Kapazitätsverlusten bei hohen Stromdichten führte. Erklärt wurde dies mit einer einsetzenden Phasenumwandlung, die begleitet ist mit einer abrupten Änderung des Gitterparameters  $c$ . Vollständig delithiiertes Material konnte durch Laden der Batterie bis  $5.0 \text{ V}$  erhalten werden, allerdings hat sich gezeigt, dass die Lithium Reinterkalation in  $\text{CoO}_2$  nicht vollständig reversibel abläuft.

In einer TEM-Analyse des zyklisierten Materials konnten keine Hinweise auf eine zerstörte Mikrostruktur der Schichten gefunden werden. Die Körner zeigten keine Risse und hatten Kontakt mit den umgebenden Körnern (Abbildung 5.5). In einer analogen TEM Studie von Jang *et al.* wurden hingegen für  $1.1 \text{ }\mu\text{m}$  große  $\text{LiCoO}_2$ -Körner deutliche Anzeichen für spannungsinduzierte Degradation beobachtet [17]. Es wurde daher vermutet, dass die kritischen Korngröße zwischen  $0.3$  und  $1.1 \text{ }\mu\text{m}$  liegt (bei letzteren Risse). Ein von Huggins und Nix vorgeschlagenes Modell erklärt



**Abbildung 5.5:** TEM-Hellfeldaufnahmen von  $\text{LiCoO}_2$ -Körnern (a) nach der Synthese und (b) nach 50 Lade-Entlade-Zyklen zwischen 2.5-4.35 V. Die Autoren Wang *et al.* beobachteten nach der Zyklierung erhöhte interne Spannungen (Beugungskontrast) und Versetzungsdichten sowie das Auftreten von Mikrorissen [17].

Kapazitätsverluste in Interkalationselektroden mit dem Zerfall einzelner Körner (*particle fracture*) [20]. Dieser Mechanismus tritt auf Grund der Volumenänderung während der Interkalation auf, die eine lokale Reorganisation verursacht, wodurch Spannungen in benachbarten Bereichen der Elektroden auftreten können. Abhängig von der Risszähigkeit  $K_{Ic}$  des Systems sagt das Modell eine kritische Korngröße vorher, ab der ein Kornzerfall zu erwarten ist.

#### 5.4.1 Modifikation der elektrochemischen Eigenschaften durch Beschichtung und Substitution

Die Kapazitätsverluste beim Betrieb von Lithiumionenbatterien werden von verschiedenen Autoren [17, 19, 121] in Verbindung gebracht mit dem Auftreten nicht-uniformer Spannungen. Während des elektrochemischen Ladens von  $\text{LiCoO}_2$  kommt es bis  $x = 0.5$ , verbunden mit einer monoklinen Verzerrung der hexagonalen Phase, zu einer Expansion des Gitterparameters  $c$  um ca. 3% und zu einem vernachlässigbar verringerten Gitterparameter  $a$  (0.005%). Die resultierende anisotrope Volumenänderung, kann Scherspannungen in den Körnern induzieren, und damit zur Ausbildung von Rissen führen.

Von Cho *et al.* wurde daher versucht einen Abbau der bei der Interkalation auftretenden Spannungen zu bewirken, indem die Kathode mit Oxiden beschichtet wird, die eine große Risszähigkeit besitzen, wie  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  und  $\text{B}_2\text{O}_3$  ( $1.44 - 12 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ ) [122]. Der von Cho *et al.* diskutierte Mechanismus für die erhöhte Zyklenstabilität beinhaltet die Bildung einer, einige 10 nm dicken, festen Lösung (*solid-solution*)  $\text{LiCo}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$  ( $\text{M} = \text{Zr}, \text{Al}, \text{Ti}, \text{B}$ ) im oberflächennahen Bereich eines Korns (keine gesonderte Oxidphase in XRD), die den Autoren zufolge nicht-isotrope Volumensänderungen unterdrückt. Die besten Resultate, d.h. die geringsten Kapazitätsverluste und c-Achsenvergrößerungen, wurden durch Oxide mit der höchsten Risszähigkeit,  $\text{ZrO}_2$  ( $8 - 12 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ ) und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $2.7 - 4.2 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ ), erhalten.

Alternativ vorgenommene Versuche, die hexagonale Phase des  $\text{LiCoO}_2$  durch Substitution der 3b Plätze ( $\text{Co}^{3+}$ ) durch  $\text{Al}^{3+}$  oder  $\text{Mg}^{2+}$  für  $x > 0.5$  zu stabilisieren, waren nicht erfolgreich [69, 121, 123]. Diese Systeme besaßen eine niedrigere spezifische Kapazität als  $\text{LiCoO}_2$ .

Der Effekt einer  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Beschichtung auf die elektrochemischen Kathodeneigenschaften von  $\text{LiCoO}_2$ -Filmen wurde von Kim *et al.* studiert [124]. Verglichen mit unbeschichteten Proben führte die modifizierte Oberfläche zu einem verbesserten Zyklierverhalten, was auf eine unterdrückte Auflösung von Co-Ionen im Elektrolyten zurückgeführt wurde. Insbesondere zeigten galvanostatische Titrationsexperimente (GITT) nach 80 Zyklen ein größeres Diffusionsvermögen von Lithium in den beschichteten Kathoden, trotz eines anfänglich kleineren Wertes.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  scheint als *solid-electrolyte* zwischen  $\text{LiCoO}_2$  und dem Flüssigelektrolyten zu fungieren, und so die Degradation der Interkalationselektrode zu verhindern.

In diesem Zusammenhang muss auch der Effekt der Al-Dotierung von  $\text{LiCoO}_2$  diskutiert werden. Mittels *first-principle* Rechnungen wurde von Ceder *et al.* die Substitution von Co durch ein nicht-Übergangsmetalloxid untersucht [123]. Die Rechnungen konnten die Literaturwerte für das Gleichgewichtspotential undotierten  $\text{LiCoO}_2$  gut reproduzieren, und sagen für Al-substituiertes  $\text{LiCoO}_2$  ein erhöhtes Potential vorher. Traditionell wird angenommen, dass die Batteriespannung durch das Redoxpotential des Übergangsmetalls bestimmt wird; allerdings deuten neuere Studien auf einen ausgeprägten Anteil des Sauerstoffs am Elektronentransfer hin [73, 125–127]. Ein Elektronenaustausch mit Sauerstoff, so wurde spekuliert, führt zu einer geringeren elektrostatischen Energie des Systems, und daher im Vergleich zu den Sulfiden oder Seleniden zu einer deutlich höheren Arbeitsspannung [125].

Für  $\text{LiAlO}_2$ , eine hypothetische Interkalationsverbindung (da elektrochemisch isolierend) wurde eine Spannung von 5.4 V berechnet. Dieses Material verfügt über leere Al p-Orbitale, die deutlich über den gefüllten 2p-Sauerstoffzuständen liegen, ohne die dazwischen liegenden d-Zustände der Übergangsmetalle. Aufgrund der fehlenden d-Zustände müsste der Ladungstransfer vollständig über Sauerstoffbänder von statten gehen. Den Autoren zufolge sollte eine Substitution durch  $\text{Al}^{3+}$ , auf Grund der konstanten Valenz von +III, eine verstärkte Ladungskompensation über sauerstoffartige Zustände bewirken. Anzumerken ist hier, dass eine zu hohe Lochdichte in den 2p-Bändern andererseits zur Reduktion von Gittersauerstoff zu  $\text{O}_2$  führen kann, ein Mechanismus der ebenfalls für die Degradation verantwortlich gemacht wird..

Die PLD Abscheidung von  $\text{LiCoO}_2$  und  $\text{LiCo}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{O}_2$  wurde von Perkins *et al.* untersucht [97]. Wie erwartet besaßen die  $\text{LiCo}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{O}_2$ -Schichten ein höheres Kathodenpotential, allerdings bei deutlich niedrigeren Kapazitäten als die  $\text{LiCoO}_2$ -Filme.

## 5.5 Technologische Aspekte: Tieftemperaturabscheidung

Eine Reihe von Autoren beschäftigten sich mit technologischen Aspekten der Dünnschichtpräparation von  $\text{LiMO}_2$ . Von besonderem Interesse im Hinblick auf die Integration der Kathoden in Dünnschichtbatterien bzw. die Integration von Dünnschichtbatterien in Halbleiterbauelementen oder *Smart Cards* ist die Reduktion der Prozesstemperaturen. Von Kim *et al.* wurde der *rapid-thermal-annealing* Prozess (RTA) von  $\text{LiCoO}_2$ -Kathoden für die Herstellung von Dünnschichtbatterien betrachtet [128]. In einer Ar/ $\text{O}_2$ -Mischung gesputterte Filme wurden für 20 min einer RTA-Behandlung in  $\text{O}_2$ -Atmosphäre ausgesetzt. Es konnte mit XPS/SEM gezeigt werden, dass durch den RTA-Tempersschritt bei 700 °C die ursprüngliche Oberflächenphase ( $\text{Li}_2\text{O}$ ) der Schicht entfernt wurde. Auch scheinen diese Schichten eine geringere Porosität aufzuweisen, als konventionell ausgelagerte Schichten. Die (101)- und (104)-Textur der RTA-Schichten ist zudem vorteilhaft für das elektrochemische Verhalten - beispielsweise ist der Zellwiderstand um den Faktor drei geringer als für (003)-orientierte Schichten die durch eine konventionelle Temperaturbehandlung erhalten wurden. In einer weiteren Studie von Kim *et al.* wurde der RTA-Prozess ebenfalls am System  $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$  analysiert [129]. Der Prozess ist auch geeignet,

um Oberflächenoxide ( $\text{Li}_2\text{O}$ ) zu entfernen.

Als Alternative zur Tieftemperaturkristallisation von  $\text{LiCoO}_2$  wurde von Kang *et al.* eine Plasma-Behandlung vorgeschlagen [130]. Untersucht wurden die Auswirkungen eines Rf- bzw. Mw-Plasmas ( $f_{rf} = 13.56$  MHz,  $f_{mw} = 2.54$  GHz) auf die Eigenschaften von Schichten mit ausgeprägter (003)-Vorzugsorientierung, die bei  $350^\circ\text{C}$  präpariert wurden. Das Mw-Plasma war zwar geeignet, um die Kristallinität des *as-grown*  $\text{LiCoO}_2$  zu steigern, allerdings wurden die elektrochemischen Eigenschaften damit nicht verbessert, womöglich auf Grund einer Schädigung der Oberfläche durch hochenergetische Teilchen. Im Falle der Rf-Behandlung wurde ebenfalls eine erhöhte Kristallinität beobachtet, jedoch ohne erkennbare Oberflächendegradation. Die elektrochemischen Eigenschaften solcher Schichten sind relativ gut im Vergleich mit  $\text{LiCoO}_2$ -Volumenmaterial oder getemperten  $\text{LiCoO}_2$ -Filmen.

In einer Studie von Kang *et al.* wurde der Einfluss eines Rf-Plasmas zur Erhöhung der Kristallinität Rf-gesputterter  $\text{LiCoO}_2$ -Kathoden genauer untersucht und ein Modell basierend auf einer SEM/TEM Analyse wird vorgestellt [131]. Die Rf-Plasmabehandlung fördert nicht die Nukleation, sondern das Wachstum von Körnern, so die Folgerung. Ebenso scheint der Prozess bestimmt zu sein durch die Migration von Atomen nahe der Oberfläche und weniger durch Ätzphänomene. Die Zusammensetzung der Oberfläche ändert sich nur unwesentlich. Insgesamt bestimmt der Energietransfer aus dem Plasma den Rekristallisationsprozess, der an der Oberfläche beginnt und sich dann über die gesamte Schicht erstreckt.

Song *et al.* konnten erfolgreich  $\text{LiCoO}_2$  in einem LT-Prozess auf einer flexiblen Teflon-Membran abscheiden [132].

### 5.5.1 Weitere Methoden der Dünnschichtpräparation von $\text{LiMO}_2$

Neben den bisher beschriebenen Methoden der Rf-Sputterdeposition und der PLD zur Herstellung von oxidischen Dünnschichtkathoden existieren weitere technologisch relevante Verfahren. Als weiteres Verfahren ist hier die MOCVD zu nennen, das eine wesentlich höhere Flexibilität in Bezug auf die möglichen  $\text{LiMO}_2$ -Verbindungen aufweist. Der Einsatz des Rf-Sputterns/(PLD) ist hier stark limitiert durch die mechanische Stabilität der verwendeten Targets. Beispielsweise ist es nur sehr schwer möglich  $\text{LiNiO}_2$ -Targets zu synthetisieren, da es beim Abkühlen nach dem Sinterprozess zu einer Phasenumwandlung kommt, die mit einer Volumenänderung verbundenen ist. Technologisch einfache Verfahren basieren meist auf

der Sol-Gel-Synthese [133], wie z.B. Spin Coating oder die Spraypyrolyse. Nieto-Ramos *et al.* untersuchten die Eigenschaften von  $\text{LiMn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_2$ ,  $\text{LiMn}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_4$  und  $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$  Filmen mit XRD, Raman- und Impedanzspektroskopie. Die Schichten wurden mittels Spin-Coating bei  $600^\circ\text{C}$  hergestellt [134].

Cho *et al.* haben die Herstellung von  $\text{LiCoO}_2$ -Filmen über *liquid-delivery* MOCVD untersucht [135]. Kristalline Schichten konnten schon ab  $270^\circ\text{C}$  erhalten werden. Die elektrochemischen Eigenschaften sind stark abhängig von der Substrattemperatur und der Zusammensetzung der Schichten (Li/Co-Verhältnis). Die Kapazität dieser  $\text{LiCoO}_2$ -Schichten konnte deutlich erhöht werden, indem die Si/SiO<sub>2</sub>-Substrate mit einer 100 nm dicken Pt-Elektrode bei  $350^\circ\text{C}$  ebenfalls mit MOCVD beschichtet wurden [136].

## 6 Grundlagen Methoden

Im Rahmen der spektroskopischen Charakterisierung der für eine Batterieanordnung benötigten Einzelkomponenten wurden verschiedene, zum Teil komplementäre Methoden eingesetzt. Der Schwerpunkt der Charakterisierung verlagerte sich von dem primären Einsatz der oberflächenempfindlichen Photoelektronenspektroskopie hin zur ergänzenden Nutzung eher volumensensitiver Methoden. Als Standardanalyseprozedur der hergestellten Proben hat sich die *in-situ* XPS/UPS-Analyse der chemischen und elektronischen Schichteigenschaften im DAISY-Mat (Darmstadt Integriertes System für Materialforschung, Kapitel 10) in Kombination mit strukturellen (XRD, Kapitel 8.1) und morphologischen *ex-situ* Methoden (HR-SEM, Kapitel 9.1) bewährt. Ferner wurden *ex-situ* Messungen mittels Raman-Spektroskopie durchgeführt (Kapitel 8.2) und die elektrochemischen Eigenschaften untersucht (Kapitel 9.2). Diese Kombination liefert umfassende Informationen über die für den Einsatz in Batterien relevanten Materialkenngrößen. Auf die Grundlagen der etablierten Methoden wie XRD, Raman und HRSEM wird nicht im Einzelnen eingegangen.

Des Weiteren wurden insbesondere zur Aufklärung der elektronischen Struktur photoelektronenspektroskopische Methoden unter Anwendung von Synchrotronstrahlung bei BESSY II eingesetzt. Die relevanten Grundlagen der Methoden der resonanten Photoelektronenspektroskopie (ResPES, Kapitel 11) und der Röntgenabsorption (XAS, Kapitel 12) werden jeweils vor der Diskussion der Ergebnisse abgehandelt. Da ein Großteil der Charakterisierung mit Hilfe der Photoelektronenspektroskopie (PES) durchgeführt wurde, werden auch hier einige (S)XPS Grundlagen dargestellt (Kapitel 6.2).

Zusätzlich sollen hier auch die präparativen Aspekte der Herstellung von dünnen  $\text{LiCoO}_2$ -Schichten mittels Rf-Magnetron-Kathodenzerstäubung vorgestellt werden (Kapitel 6.1.1).



## 6.1 Schichtdeposition

### 6.1.1 Rf-Magnetron-Kathodenzerstäubung (Sputtern)

Die etablierte Methode zur Dünnschichtpräparation von oxidischen Kathodenmaterialien wie  $\text{LiCoO}_2$  sowie des Ionenleiters LiPON ist die Rf-Magnetron-Kathodenzerstäubung (*Sputtern*; Rf=Radiofrequenz). Die Deposition findet im Vakuum bei  $\leq 10^{-3}$  mbar statt. Im Rahmen dieser Arbeit wurde hierfür eine UHV-Präparationskammer entworfen und gebaut (siehe auch Kapitel 7.2.1). In dieser Kammer besteht die Möglichkeit aus bis zu vier Quellenpositionen Materialien durch im Rf-Feld ionisierte und auf das entsprechende Target beschleunigte Gasteilchen ( $\text{Ar}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ) zu zerstäuben. Auf diese Weise lassen sich, im Gegensatz zur DC-Anregung, auch isolierende oder hochschmelzende Materialien auf heizbaren Substraten abscheiden. Für das halbleitende Oxid  $\text{LiCoO}_2$  und den Isolator  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  ist diese Methode daher gut geeignet.

#### Prinzip

Beschleunigte Gasionen treffen mit hinreichender Energie ( $\approx \text{keV}$ ) auf das Targetmaterial, aus dem die Schicht hergestellt werden soll, und schlagen dort vorwiegend neutrale Teilchen aus dem Target (Atome, Moleküle, aber auch Ionen). Die Beschleunigung erfolgt durch ein Rf-Wechselfeld zwischen Anodenring und dem kathodischen Target der Sputterquelle bei einem Druck von etwa  $10^{-3}$  mbar. Neben den Targetatomen werden außerdem Sekundärelektronen freigesetzt, die weitere Gasteilchen ionisieren. So entsteht unter geeigneten Bedingungen zwischen beiden Elektroden ein stationäres Plasma, das i.d.R. im Bereich anormaler Glimmentladung betrieben wird. Das zerstäubte Targetmaterial scheidet sich bei diesem PVD-Prozess (*Physical Vapor Deposition*) dann auf dem entsprechend positionierten Substrat (Si-Wafer, Metallfolie) ab und erzeugt so eine dünne Schicht [137, 138]. Verglichen mit der kinetischen Energie der Atome bei Verdampfungsstechniken von etwa 0,1 eV besitzen die neutralen Targetatome eine breit verteilte kinetische Energie im Bereich von 1 bis 100 eV. Auf dem Weg zum Substrat verlieren die Teilchen durch Stöße im Gasraum einen Großteil ihrer Energie abhängig von Abstand und Arbeitsdruck (Energie beim Auftreffen  $\approx 10$  eV) [139]. Unter diesen Bedingungen

entstehen meist kompaktere Schichten mit geringerer Rauigkeit als beim thermischen Verdampfen.

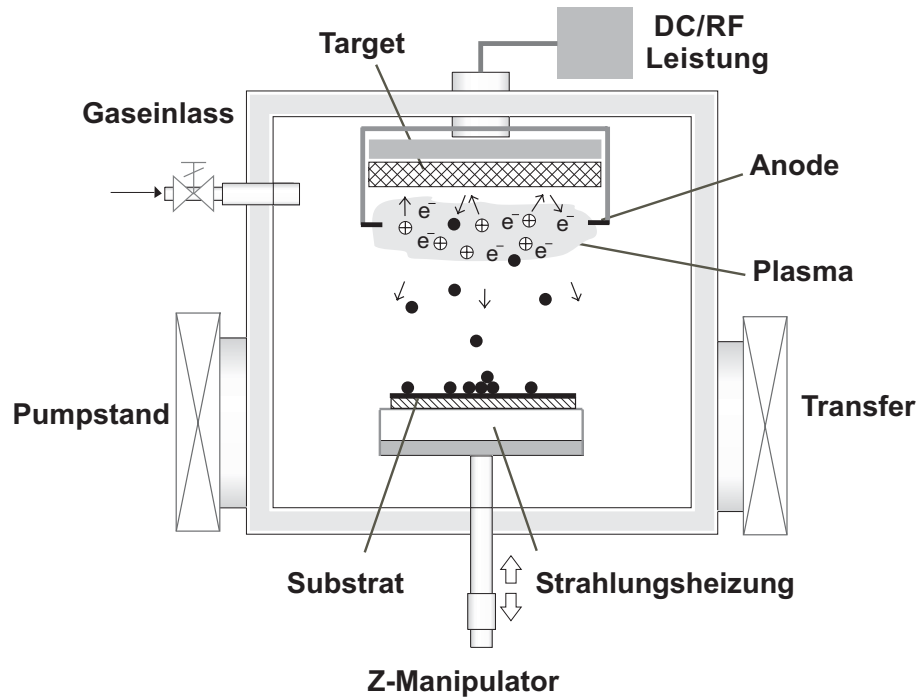
Beim Magnetron-Sputtern wird durch ein Magnetfeld in der Nähe des Targets die Ionisationswahrscheinlichkeit und Sputterrate erhöht, da die Elektronen auf spiralförmige Bahnen gezwungen werden. Unterschieden werden sogenannte *balanced* und *unbalanced* Konfigurationen der Magnete. Bei letzterer sind die Elektronen nicht im Magnetfeld „gefangen“ sondern können bei dieser Anordnung zum Teil das Magnetfeld verlassen und auf die Probe gelangen [140, 141].

Als Prozessgase wurden beim Sputtern des  $\text{LiCoO}_2$ -Targets ein Gemisch aus Ar und  $\text{O}_2$  verwendet, sowie  $\text{N}_2$  ( $\text{N}_2/\text{O}_2$ ) für die Herstellung von LiPON ausgehend von einem  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ -Target. Die Abscheidung von  $\text{LiCoO}_2$  erfolgte daher teilreaktiv bzw. nicht-reaktiv bei der Verwendung von reinem Ar. Beim (teil-)reaktiven Sputtern kann es neben der Schichtbildung auf dem Substrat auch zu einer Reaktion der aus dem Target herausgeschlagenen Teilchen in der Gasphase durch die Anwesenheit von reaktiven Gasen wie  $\text{O}_2$  und  $\text{N}_2$  kommen. Ebenso können angeregte Teilchen dieser Gase selbst mit der wachsenden Schicht oder dem Target reagieren. Wie bei der Diskussion der Ergebnisse gezeigt wird, hängt das Schichtwachstum von  $\text{LiCoO}_2$  entscheidend vom Sauerstoffgehalt im Sputtergas ab.

Zudem besteht die Möglichkeit an das Substrat ein Potential anzulegen (*(HF-) Bias*). Hierdurch kann das Schichtwachstum durch die Beschleunigung von Elektronen oder Ionen auf die Probe gezielt beeinflusst werden. Beispielsweise lassen sich Adsorbate entfernen oder gezielt Einfluss auf die Schichtstruktur nehmen [140].

## Rf-Plasma

Auf Grund ihrer geringen Masse besitzen Elektronen eine höhere Beweglichkeit im Plasma als die ionisierten Gasteilchen. In einem Rf-Wechselfeld gelangen daher während der positiven Halbwelle mehr  $e^-$  auf das Target als Gasionen während der negativen Halbwelle. Dadurch lädt sich das kapazitiv angekoppelte Target (Kathode) negativ gegenüber der direkt gekoppelten Elektrode (Anodenring) auf. Das entstehende elektrische Feld (*DC-Bias*) führt dazu, dass im zeitlichen Mittel gleich viele positive wie negative Ladungen auf das Target beschleunigt werden (Quasineutralität des Plasmas). Durch die Oszillation der Elektronen im Rf-Wechselfeld wird zudem die Ionendichte bzw. der Ionenstrom und damit die Sputterrate erhöht.



**Abbildung 6.1:** Schematische Darstellung des für die Sputterdeposition verwendeten Aufbaus.

Relativ zum Anodenring stellt sich am Target ein negativeres Potential ein. Die Potentialverteilung eines Rf-Magnetrons ist im zeitlichen Mittel deshalb ähnlich der einer DC-Anordnung (Gleichspannung) [137]. Durch diesen DC-Bias wird bei der Rf-Kathodenzerstäubung die anormale Glimmentladung betrieben.

Ein Rf-Generator liefert eine Wechselspannung (AC) mit einer Frequenz von typischerweise  $f = 13.56 \text{ MHz}$  und besitzt einen konstanten Lastwiderstand ( $50 \text{ Ohm}$ ). Für eine effektive Einkopplung der Rf-Energie ist daher ein Abgleich-Netzwerk (*Rf Matching Unit*) nötig, dass dynamisch die Impedanz des Plasmas kompensiert. Der Vorteil der Rf-Kathodenzerstäubung gegenüber der DC-Anordnung ist, dass auch isolierende oder halbleitende Materialien verwendet werden können.

### 6.1.2 Thermisches Verdampfen

Im Rahmen der Vorexperimente wurden dünne Elektrolytschichten über thermisches Verdampfen aus einfachen PVD-Quellen aufgebracht. Verwendet wurde das Material  $\text{LiBO}_2$  (Lithiummetaborat), da es ebenso wie auch LiPON über elektroche-

misch geeignete Eigenschaften verfügt (hohes Verhältnis aus ionischer Leitfähigkeit und elektrischen Widerstand) [142–144].

## 6.2 Photoelektronenspektroskopie (PES)

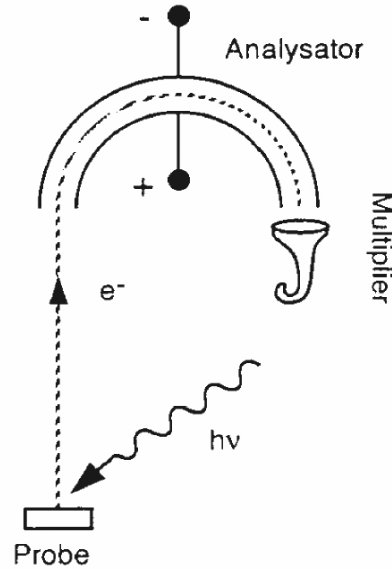
Die Photoelektronenspektroskopie (PES) ist eine wichtige Methode in der Oberflächenforschung. Mit ihr ist es möglich, die chemische Zusammensetzung und die Bindungsverhältnisse der obersten Atomlagen von Festkörpern zu untersuchen. Sowohl atomare Größen, wie die elektronische Struktur von Volumen- und Oberflächenregionen sind der Messung zugänglich, als auch makroskopische, wie z.B. die Bandverbiegung an der Oberfläche, die Austrittsarbeit, sowie deren Änderung bei der Adsorption oder Chemisorption. Diese Informationen werden über die Photoionisation von Atomen oder Molekülen und die energiedispersive Analyse der emittierten Photoelektronen erhalten. Abhängig von der Art der Anregung werden zwei Methoden unterschieden. Bei der Röntgenphotoelektronenspektroskopie (*XPS*, *X-Ray Photoelectron Spectroscopy*) erfolgt die Anregung der Elektronen aus Rumpfniveaus (innere Schalen) mit weicher, monochromatischer Röntgenstrahlung (z.B.  $\text{Al-K}\alpha$ ). Bei Verwendung von Synchrotronstrahlung spricht man von *SXPS* (*Soft X-Ray Photoelectron Spectroscopy*). Für die Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie (*UPS*) wird die Vakuum UV-Strahlung von Gasentladungslampen (z.B. die He-I oder He-II-Linien) für die Anregung der Valenzniveaus genutzt. Die hohe Oberflächensensitivität der Photoelektronenspektroskopie ergibt sich aus der geringen mittleren freien Weglänge (*MFP*, *mean free path*) der Elektronen im Festkörper. Im Folgenden werden nur die wichtigsten Grundlagen geschildert, die für das Verständnis und die Auswertung der Spektren benötigt werden. Für eine ausführliche Behandlung der Thematik sei auf Fachliteratur verwiesen [145–147].

### 6.2.1 Physikalisches Prinzip

Die Photoelektronenspektroskopie basiert auf dem von Einstein beschriebenen *äußeren photoelektrischen Effekt* [148], bei dem die Absorption eines Photons durch ein Atom in einem Molekül oder Festkörper zur Ionisation und damit der Emission eines Elektrons aus einer inneren Schale oder dem Valenzband führt, sofern die

Photonenenergie ( $E = h\nu$ ) größer ist als die Austrittsarbeit  $\Phi$  des Materials. Elektronen werden dann aus besetzten Anfangszuständen  $\Phi_i$  in unbesetzte, ungebundene Zustände  $\Phi_f$  angeregt.

Das Photoelektronenspektrum, d.h. die Verteilung der emittierten Photoelektronen über der kinetischen Energie, wird mit einem Energieanalysator gemessen (Abbildung 6.2). In aller Regel erfolgt die Detektion dabei in „Normalemissionsgeometrie“ bei der zwischen Quelle und Analysator ein rechter Winkel eingestellt ist. Neben



**Abbildung 6.2:** Das Prinzip der Photoelektronenspektroskopie.

den Photoelektronen treten auch Augeremissionen auf. Augerelektronen entstehen durch den strahlungslosen Übergang eines Elektrons in eine ionisierte, energetisch tieferliegende Schale unter Aussendung eines Augerelektrons. Die kinetische Energie des emittierten Augerelektrons ist daher unabhängig von der Energie der anregenden Strahlung.

Die Energiebilanz beim Prozess der Photoionisation kann im Vielteilchenbild unter Berücksichtigung der Energieerhaltung folgendermaßen beschrieben werden:

$$E_i(N) + h\nu = E_f(N-1) + E_{kin} \quad (6.1)$$

Hierbei steht  $E_i(N)$  für die Gesamtenergie des  $N$ -Teilchensystems im Anfangszustand (*initial state*) und  $E_f(N-1)$  für die Energie des  $(N-1)$ -Teilchensystems im

Endzustand (*final state*) nach der Ionisation.

Gemäß Fermis goldener Regel ist die Übergangswahrscheinlichkeit  $P$  für die Anregung eines Photoelektrons proportional zum Betragsquadrat des Übergangsmatrixelementes für die Photoionisation:

$$P \propto |\langle \Psi_f | H | \Psi_i \rangle|^2 \cdot \delta(E_f(N-1) - E_i(N) - h\nu) \quad (6.2)$$

Hierbei sind  $\Psi_i$  und  $\Psi_f$  die Wellenfunktionen des Anfangs- und Endzustandes, die im unendlich ausgedehnten Kristall als Blochwellen beschrieben werden. Der Hamilton-Operator  $H$  beschreibt die Wechselwirkung des Elektrons mit dem elektromagnetischen Feld ( $H \propto 1/2(\vec{A}(\vec{r}) \cdot \vec{p} + \vec{p} \cdot \vec{A}(\vec{r}))$ , mit dem Impulsoperator  $\vec{p}$  des Elektrons). Die Energieerhaltung wird durch die  $\delta$ -Funktion gewährleistet. Das Übergangsmatrixelement  $\langle \Psi_f | H | \Psi_i \rangle$  beinhaltet die Impuls-, Teilchenzahl- und Symmetrienerhaltung des Übergangs. Das Betragsquadrat des Übergangsmatrixelementes ( $|\langle \Psi_f | H | \Psi_i \rangle|^2$ ) wird auch als Wirkungsquerschnitt bezeichnet.

Da die Elektronenenergie nur aus kinetischer Energie ( $E_{kin}$ ) besteht, erhält man für das Photoelektron:

$$E_{kin} = h\nu - (E_f(N-1) - E_i(N)) \quad (6.3)$$

Der eingeklammerte Term entspricht der Energiedifferenz zwischen den ionisierten und dem neutralen System. Man spricht hier von der Bindungsenergie ( $E_b'$ ) des Elektrons:

$$E_{kin} = h\nu - E_b' \quad (6.4)$$

Ein Photoelektron kann aus dem Festkörper emittiert werden, wenn die Energie des Endzustandes oberhalb des Vakuumniveaus liegt. Im Gegensatz zu Augerprozessen kann dies in einem vereinfachten Modell als Ein-Elektronen-Prozess beschrieben werden.

Die Energie des Endzustandes ist jedoch von einigen Faktoren abhängig, sogenannten *Endzustandseffekten* (Abschnitt 6.2.1), die die kinetische Energie des Photoelektrons beeinflussen.

In der Photoelektronenspektroskopie wird im Allgemeinen das Fermi-Niveau  $E_F$  des Spektrometers als Referenz für die Bindungsenergien ( $E_b$ ) verwendet und nicht das Vakuumniveau ( $E_b'$ ). Die Gleichung erhält daher folgende Form:

$$E_{kin} = h\nu - E_b - \Phi_P \quad (6.5)$$

Mit  $\Phi_P$  als Austrittsarbeit des Festkörpers (typischerweise 4–5 eV für Metalle).

Die kinetische Energie der Photoelektronen ist nicht direkt messbar, da diese zunächst in das Spektrometer eintreten müssen. Probe und Spektrometer müssen sich daher im ohmschen Kontakt befinden und besitzen daher ein identisches Fermi-Niveau. Die im Spektrometer gemessene kinetische Energie  $E_{kin}^{Spek}$  ist um die Differenz der Austrittsarbeiten von Probe und Spektrometer  $E_{kin}^{Spek} = E_{kin} - (\Phi_P - \Phi_{Spek})$  verschoben (Abbildung 6.3). Mit der bekannten Austrittsarbeit des Spektrometers wird die Bindungsenergie relativ zum Fermi-Niveau ( $E_b$ ) aus folgendem Ausdruck erhalten:

$$E_b = h\nu - E_{kin}^{Spek} - \Phi_{Spek} \quad (6.6)$$

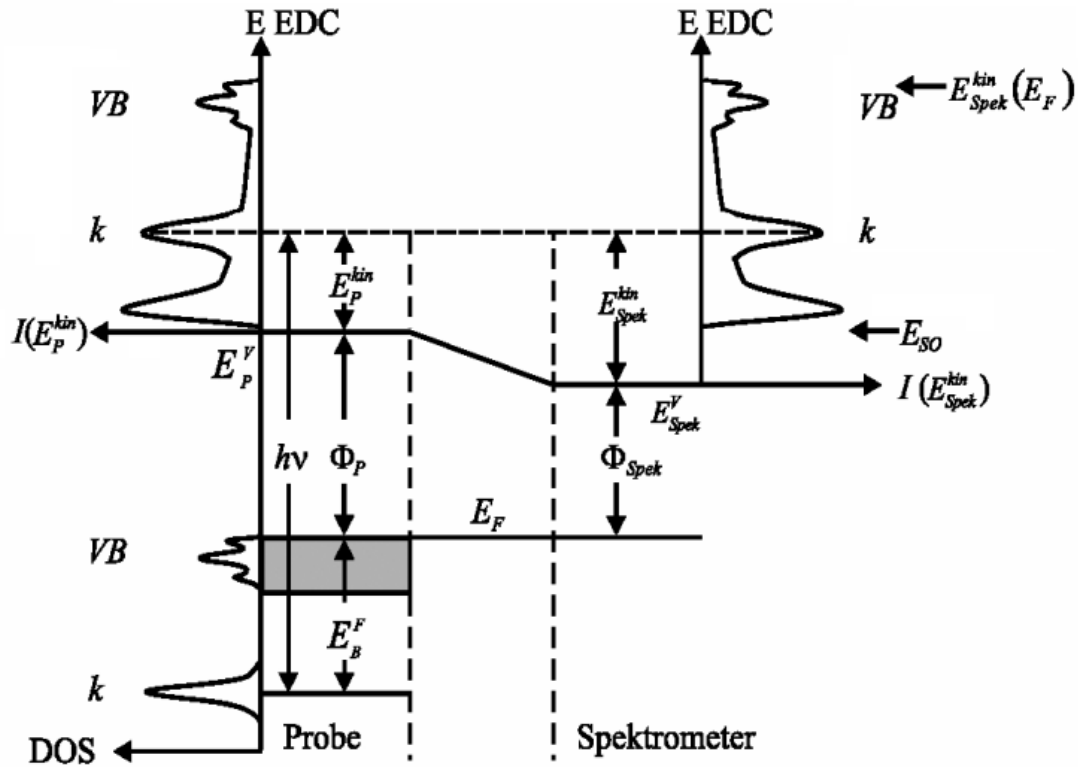
Die Energieskala des Spektrometers wird über die Bestimmung der Rumpfniveaus  $Ar^+$ -gesputterter Kupfer- ( $E_b(Cu\ 2p_{3/2}) = 932.7\text{ eV}$ ), Silber- ( $E_b(Ag\ 3d_{5/2}) = 368.3\text{ eV}$ ) und Goldfolien ( $E_b(Au\ 4f_{7/2}) = 84.0\text{ eV}$ ) kalibriert.

### Austrittstiefe der Elektronen

Auf dem Weg durch den Festkörper können die Photoelektronen auf unterschiedliche Weise mit den Elektronen und Atomrümpfen des Materials wechselwirken. Die Elektronen können gebeugt werden oder durch inelastische Streuung einen Energieverlust erleiden, der ihre Reichweite einschränkt. Nur die Elektronen, die keine Energieverluste erlitten haben, bilden die Zustandsdichte der Elektronen im Material ab (Primärphotoelektronen).

Zu den wichtigsten inelastischen Prozessen gehören in dem relevanten Energiebereich die Anregung von Phononen, Plasmonen, Inter- und Intrabandübergängen von Valenzelektronen und die Ionisation von Rumpfniveaus. Die inelastisch gestreute Primärelektronen tragen zusammen mit durch Streuprozesse angeregte Valenzbandelektronen (Sekundärelektronen) zum Untergrund in den Spektren bei (siehe Abschnitt 6.2.1).

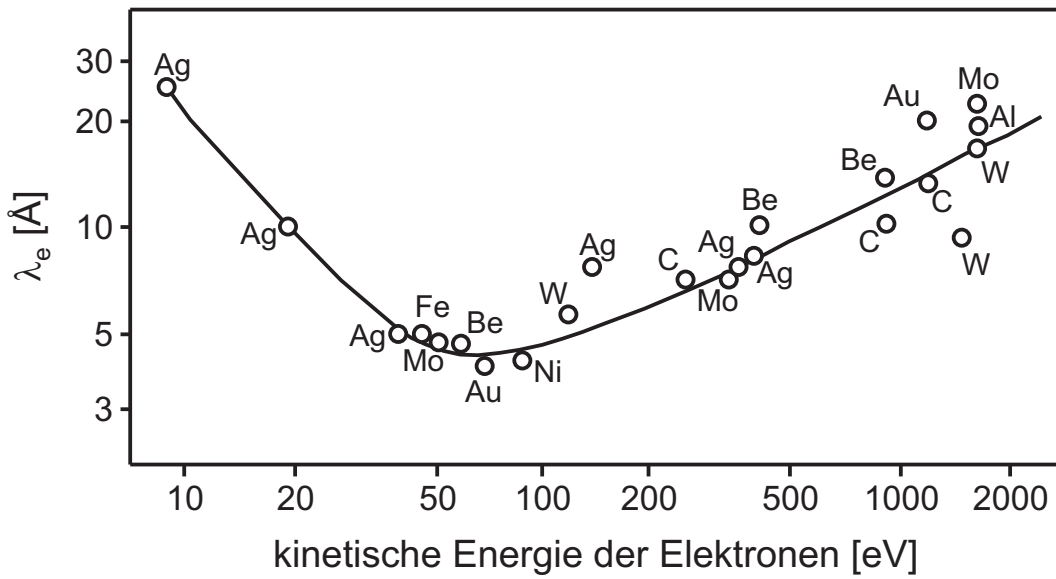
Die relative Reichweite der Elektronen wird durch diese inelastischen Streuprozesse vermindert. Die für XPS-Experimente relevante Austrittstiefe der Primärelektronen wird aus einem empirisch gewonnenen Zusammenhang zwischen der mittleren freien Weglänge für inelastische Verluste (MFP) und der kinetischen Energie der Photoelektronen erhalten (Abbildung 6.4). Die MFP zeigt eine starke Abhängigkeit von der kinetischen Energie der Elektronen, variiert aber nur wenig für verschiedene



**Abbildung 6.3:** Im Energieschema kann die Photoionisation als eine Verschiebung der Zustandsdichte (*DOS, density of states*) um den Betrag der Anregungsenergie auf virtuelle Zustände im Kontinuum veranschaulicht werden (hier für den Spezialfall  $E_F = \text{VBM}$ ). Diese Energieverteilungskurve (*EDC, energy distribution curve*) beinhaltet zusätzlich die Beiträge der inelastisch gestreuten Elektronen. Aufgrund des Energieverlustes tauchen diese Elektronen bei höheren Bindungsenergien als die eigentliche Emissionsbande auf. Der Beitrag einer Emissionsbande zu diesem Untergrund ist neben ihrer Intensität auch vom Wechselwirkungsquerschnitt dieser Elektronen mit den übrigen Substrat-elektronen abhängig.

Materialien. Die maximale Oberflächenempfindlichkeit liegt bei kinetischen Energien von etwa 50–80 eV. Bei den üblichen Anregungsenergien von 10–2000 eV liegt die mittlere freie Weglänge im Bereich von 5–20 Å. Die Oberflächensensitivität ändert sich nicht nur abhängig von der Anregungsenergie, sondern auch mit dem Winkel unter dem die emittierten Photoelektronen vom Analysator erfasst werden. Dieses Verhalten kann ausgenutzt werden, um besser zwischen Oberflächen- und Volumensignalen unterscheiden zu können. Somit können zerstörungsfrei Variationen der chemischen Zusammensetzung abhängig von der Tiefe untersucht werden. Ein





**Abbildung 6.4:** Auftragung der mittleren freien Weglänge  $\lambda_e$  gegen die kinetische Energie der Elektronen für verschiedene Festkörper. Der Verlauf zeigt nur geringe Abweichungen für die einzelnen Elemente.

kleiner Abnahmewinkel relativ zur Oberfläche erhöht die Oberflächensensitivität, da bei gleichbleibender Reichweite nur noch Photoelektronen aus geringeren Tiefen dem Festkörper ohne Streuverluste entweichen können. Die Austrittstiefe  $t$  (senkrecht zur Oberfläche) hängt wie folgt vom Detektorwinkel zur Probenoberfläche ab:

$$t = 3\lambda(E) \sin \theta \quad (6.7)$$

Für die Austrittstiefe wird der dreifache Wert der MFP gewählt, da 95% der Primärphotoelektronenausbeute aus dieser Tiefe stammt.

### Inelastischer Untergrund

Der Untergrund in den Spektren entsteht durch inelastisch gestreute Elektronen. Eine Korrektur der Spektren kann durch Anpassung dieses Untergrundes mit der Tougaard-Funktion für Rumpfniveaus [149] oder der Shirley-Funktion für den Valenzbandbereich erfolgen [150]. Das Vorgehen bei der Auswertung der Spektren wird kurz in Abschnitt 6.2.2 beschrieben.

## Oberflächenstöchiometrie

Die chemische Analyse einer Probe erfolgt anhand charakteristischer Bindungsenergien die für die Elemente und ihre jeweiligen Verbindungen aus Datenbanken entnommen werden können [151, 152]. Für die eindeutige Identifizierung muss sowohl die Vollständigkeit der Emissionen überprüft werden, als auch die relative Intensität.

Über die relativen Intensitäten von Emissionen können Aussagen über die Konzentration des Elements in dem untersuchten Probenvolumen gemacht werden. Zu beachten ist, dass die Signalintensitäten nicht nur von der Elektronenbesetzung der Orbitale abhängen, sondern auch durch den jeweiligen Wirkungsquerschnitt und die Transmissionswahrscheinlichkeit des Spektrometers bestimmt werden.

Die nominellen Stöchiometrieverhältnisse  $S_{i,j}$  an der Probenoberfläche wurden unter Verwendung nachstehender Formel berechnet [153]:

$$S_{i,j} = \frac{C_i}{C_j} = \frac{I_i/\text{ASF}_i}{I_j/\text{ASF}_j} \quad (6.8)$$

mit  $C_i$  und  $C_j$  der Atomkonzentrationen,  $I_i$  und  $I_j$  der untergrundkorrigierten, integralen Intensitäten der jeweiligen Rumpfniveaus und den Sensitivitätsfaktoren  $\text{ASF}_i$  und  $\text{ASF}_j$  für die Photoionisation der Elemente  $i$  und  $j$ . Die ASF beinhalten den Wirkungsquerschnitt des betreffenden Elektronenniveaus sowie die jeweilige Austrittstiefe und Transmissionswahrscheinlichkeit des Spektrometers. Gleichung 6.8 besitzt nur Gültigkeit für eine homogene Verteilung der Elemente in der Probe. Sind die ASF nicht bekannt, muss zudem der exponentielle Intensitätsverlust abhängig von der Austrittstiefe und der jeweiligen kinetischen Energie beachtet werden:

$$\frac{I_t}{I_0} = \exp\left(-\frac{t}{3\lambda(E) \sin \theta}\right) \quad (6.9)$$

Der Fehler bei dieser Bestimmung liegt im Bereich von 10–20%, und hängt ab von der jeweiligen Anregungswahrscheinlichkeit des betreffenden Rumpfniveaus sowie der beobachteten Intensität ( $\propto \frac{1}{\sqrt{n}}$ ) und vom Wachstumsmodus.

## Chemische Verschiebung

Die exakte Bindungsenergie eines Elektrons hängt nicht nur von dem photoionisierten Orbital ab, sondern auch von dem jeweiligen Oxidationszustand und der lokalen chemischen Umgebung. Änderungen dieser Größen führen zu kleinen Verschiebungen der energetischen Lage der Emissionen im Spektrum, den sog. „Chemischen Verschiebungen“ (*chemical shift*). Elemente in einem höheren Oxidationszustand weisen, durch die höhere effektive Kernladung, eine höhere Bindungsenergie auf. Die Möglichkeit, zwischen verschiedenen Oxidationsstufen und chemischen Umgebungen zu unterscheiden, ist eine der Stärken der XPS-Methode.

Die Unterscheidung kleiner chemischer Verschiebungen ist durch die spektrale Linienbreite  $\Delta E(FWHM)$  limitiert. Die Breite ist durch folgende Einflüsse bestimmt:

$$\Delta E(FWHM) = (\Delta E_n^2 + \Delta E_p^2 + \Delta E_d^2)^{1/2} \quad (6.10)$$

- Die natürliche Linienbreite des Anfangs- *initial state* und der Lebensdauer des Endzustandes *final states* ( $\Delta E_n$ ).
- Die Linienbreite der anregenden Strahlung ( $\Delta E_p$ )
- Die Auflösung des Energieanalysators ( $\Delta E_d$ ).

In den meisten Fällen hat die Linienbreite der Strahlungsquelle (Monochromator) den größten Einfluss. Die Energieauflösung des verwendeten Phi5700 Spektrometers ist in Abbildung 6.2.1 gegeben.

## Einflüsse auf das Photoelektronenspektrum

Die in Abbildung 6.5 dargestellten Einflüsse auf das UP-Spektrum würden bei der photoelektronenspektroskopischen Analyse von  $\text{LiCoO}_2$  in Kapitel 10 beobachtet. Beispielsweise führt ein Oberflächendipol oder der Kontakt mit einem anderen Material, beispielsweise einer Verunreinigungsphase (siehe Abschnitt 10.0.2), zu einer Änderung in der Austrittsarbeit (b). Findet dabei ein Ladungstransfer an der Grenzfläche statt, kommt es ebenfalls zu einer Bandverbiegung (c), die im Spektrum durch die Verschiebung aller Bindungsenergien wider gespiegelt wird. Ein derartiger Effekt kann zum Beispiel durch die Oxidation oder Reduktion der Oberfläche hervorgerufen werden (siehe Abschnitt 10.1). Ein Ladungstransfer kann auch

**Tabelle 6.1:** Energieauflösung der Röntgenquellen für Standard Analysatoreinstellungen (Passenergie 5.85 eV, Schrittweite 0.05 eV, Blende 4). Für die Experimente wurden in der Regel die monochromatisierte Al K $\alpha$ - und die UPS He-Quellen verwendet. Die maximale Informationstiefe (Abbildung 6.4 auf Seite 70) ist ebenfalls für die einzelnen Photonenenergien angegeben.

Anregungsquelle	E(h $\nu$ ) [eV]	Auflösung [meV]	Austrittstiefe [Å]
Al K $\alpha$ Standard	1486.6	<1000	<40
Mg K $\alpha$ Standard	1253.6	<900	<30
Al K $\alpha$ Mono	1486.6	<500	<40
UPS He I	21.22	<300	<20
UPS He II	40.82	<300	<10

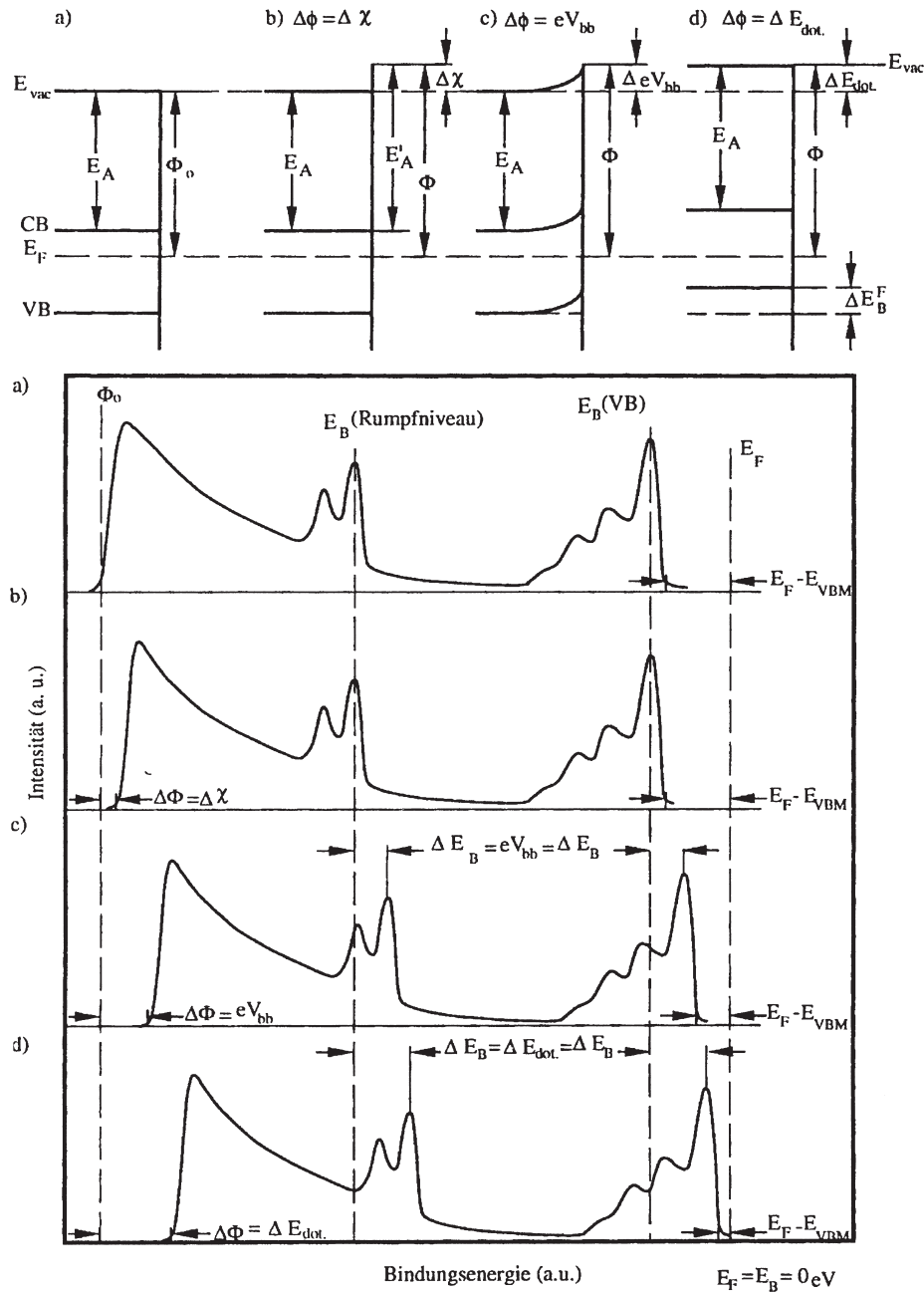
im Volumenmaterial die Lage des Fermi-Niveaus verändern. Dies kann durch eine andere Dotierung oder auch einer Interkalationsreaktion geschehen (d). In LiCoO<sub>2</sub> führt die Auslagerung von Lithiumionen zur Oxidation des Materials, da Elektronen für die Ladungskompensation der entfernten Li<sup>+</sup>-Ionen abgeführt werden müssen (Kapitel 10 auf Seite 133). Ebenso kann sich etwa durch die Ein- oder Auslagerung von Lithiumionen in LiCoO<sub>2</sub> die Größe der Bandlücke modifizieren, da sich die Natur der Wechselwirkung zwischen den Co- und O-Ionen ändern kann (Abschnitt 12.4.4).

### Endzustandseffekte

Die energetische Lage des Anfangszustandes (*initial state*) eines Systems ist mit der XPS nicht direkt zugänglich und kann nicht anhand einer Photoelektronenemission vorhergesagt werden. Durch den bei der Photoionisation erzeugten Lochzustand kommt es beispielsweise zu einer Relaxation der Elektronenhülle, die die Energie des Endzustandes (*final state*) beeinflusst. Derartige Effekte werden als Endzustandseffekte (*final state effect*) bezeichnet.

#### a) Spin-Bahn-Aufspaltung

Hochaufgelöste Messungen von p-, d-, f-Orbitalen zeigen nicht nur das Auftreten einer Emissionsbande, sondern eine Aufspaltung in Dubletts. Am Beispiel des Kobalt 2p-Niveaus ist eine sehr deutliche Aufspaltung von  $\Delta E = 15$  eV des 2p<sup>3/2</sup>- und 2p<sup>1/2</sup>-Niveaus bei einem Intensitätsverhältnis von  $\frac{I(2p^{1/2})}{I(2p^{3/2})} = 0.44$  festzustellen.



**Abbildung 6.5:** Gezeigt sind die Auswirkungen von Änderungen im Bandverlauf eines Halbleiters auf das UP-Spektrum [146]: a) Flachbandsituation, b) Kontakt mit Material anderer Austrittsarbeit, c) Bandverbiegung, d) Flachbandsituation bei anderer Dotierung.

**Tabelle 6.2:** Spin-Bahn-Aufspaltung nach der „j-j-Kopplungsnaherung“. Hierbei gibt der Ausdruck  $\frac{2j^-+1}{2j^++1}$  das Intensitätsverhältnis der Duplett-komponenten an.

Unterschale	$l$	$s$	$j = l \pm s$	$\frac{2j^-+1}{2j^++1}$
s	0	$1/2$	$1/2$	-
p	1	$1/2$	$1/2, 3/2$	1:2
d	2	$1/2$	$3/2, 5/2$	2:3
f	3	$1/2$	$5/2, 7/2$	3:4

Dieser Effekt resultiert aus der Kopplung von Spin- und Bahndrehimpuls ungepaarter Elektronen im Endzustand.

Der Gesamt-Drehimpuls  $j$  errechnet sich aus der Vektorsumme von Bahndrehimpuls  $l$  und Spin  $s$  und ist somit abhängig von der Orientierung beider. Einen Beitrag zum Gesamt-Drehimpuls liefern nur Schalen mit ungepaarten Elektronen.

Bei der Photoemission aus Rumpfniveaus bleibt ein ungepaartes Elektron zurück, dessen Spin-Bahn-Kopplung die kinetische Energie des emittierten Photoelektrons beeinflusst.

Die Spin-Bahn-Kopplung wird im Allgemeinen in zwei Näherungen beschrieben: Der „Russell-Saunders oder LS-Kopplungsnaherung“ (nur für leichte Atome) oder die „j-j-Kopplungsnaherung“ [154].

Die jeweilige Anzahl der Entartungen des Gesamt-Drehimpulses  $j = l \pm s$  erhält man aus  $g_j = 2 \cdot j + 1$  (Tabelle 6.2.1). Das Entartungsverhältnis  $g_{j^-}/g_{j^+}$  entspricht dem integralen Intensitätsverhältnis der Spin-Bahn-aufgespaltenen Komponenten in den PE-Spektren. Der energetisch niedrigste Endzustand ist der mit dem maximalen  $j$ . Die XPS-Bande für  $j^+ = l + s$  liegt daher bei niedrigeren Bindungsenergien als der für  $j^- = l - s$ . Die Größe der Aufspaltung nimmt für eine gegebene Schale mit steigender Ordnungszahl zu, und verringert sich mit steigendem Bahndrehimpuls  $l$ .

In seltenen Fällen kann auch in Singulett-Emissionen eine Spin-Spin-Aufspaltung beobachtet werden, sofern ungepaarte Elektronen in Valenzorbitalen vorhanden sind. In diesem Falle kann das zurückbleibende Rumpfelektron eine parallele oder anti-parallele Spin-Orientierung zum Valenzelektron einnehmen, die sich im Endzustand widerspiegeln.

#### b) Satelliten in XP-Spektren

In XP Spektren treten häufig zusätzliche Emissionen auf, die durch einen Energieübertrag zwischen emittierten Photoelektron und einem zurückbleibenden Elektron zustande kommen. Meist sind diese Emissionen neben einer Hauptbande auf Seiten höherer Bindungsenergie zu beobachten. In diesem Fall werden diese Satelliten *shake-ups* genannt, falls die Anregung eines Sekundärelektrons in einen gebundenen Zustand erfolgt, und *shake-off* bei einer Anregung in Kontinuumszustände. Bei Verbindungen die Seltene Erden enthalten sind auch *shake-down* Satelliten zu beobachten, die bei niedrigeren Bindungsenergien liegen. All diese Satelliten sind Endzustandseffekte, die aus einer Anregung unterschiedlicher Energiezustände des zurückbleibenden photoionisierten Ions durch das emittierte Elektron resultieren (im Gegensatz zu den chemischen Verschiebungen, die aus anderen *initial states* resultieren).

### 6.2.2 Experimentelles

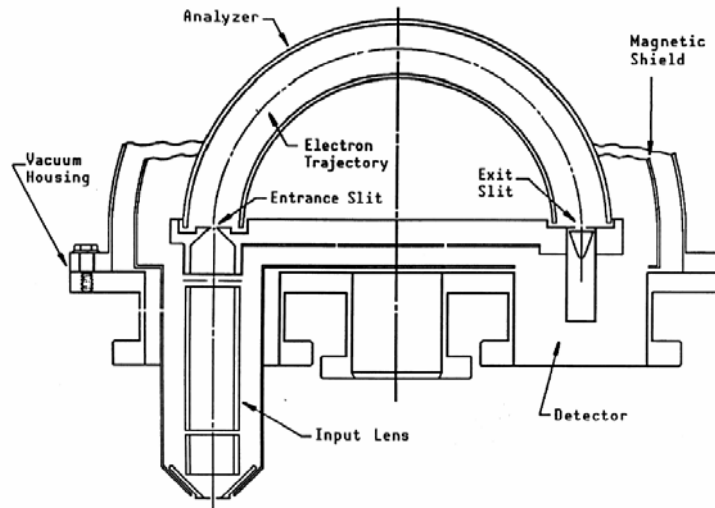
#### Anregungsquellen

##### a) Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)

Für die XPS-Messungen wurde zur Anregung der Rumpfniveaus die monochromatisierte  $K\alpha$ -Strahlung einer Al-Röntgenanode verwendet. Die Energie der Strahlung dieser Laborquelle beträgt 1486.6 eV. Am Berliner Synchrotron BESSY II konnten aus einem kontinuierlichen Spektrum Energien zwischen 100 und 1200 eV (U49/2-PGM1) für SXPS-Experimente (*Synchrotron induced* oder *Soft XPS*) selektiert werden, bzw. zwischen 20 und 120 eV (TGM7). Bei der Untersuchungen verschiedener Rumpfniveaus wurde in der Regel mit konstanter kinetischer Energie der Photoelektronen gemessen. Eine detailliertere Übersicht der experimentellen Aufbauten ist in Abschnitt 7.1.3 gegeben.

##### b) Ultraviolett Photoelektronenspektroskopie (UPS)

Als Strahlungsquelle für UPS werden meist Gasentladungslampen genutzt. Die Energie der Strahlung bei der He-Entladung beträgt für die He(I)-Emission 21.22 eV und für He(II) 40.82 eV. Mit diesen Energien ist es nur möglich die Valenzorbitale



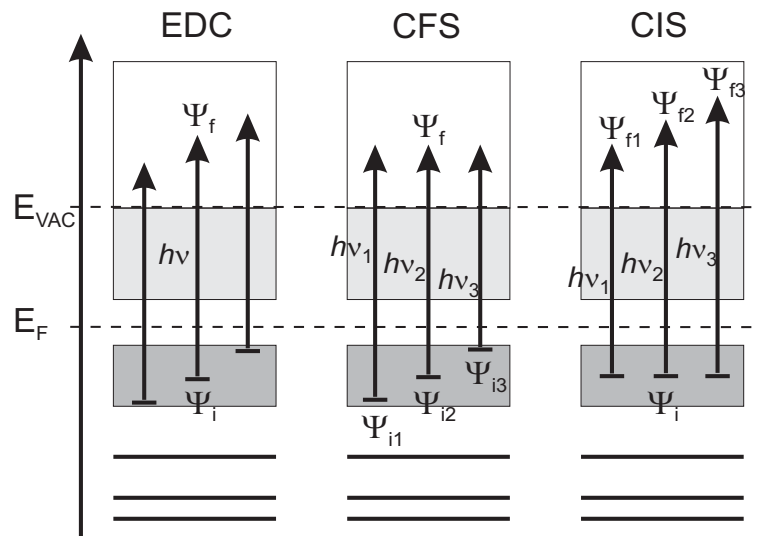
**Abbildung 6.6:** Schematische Darstellung eines Halbkugelanalysators (CHA).

zu ionisieren. Auch ist die Austrittstiefe auf die obersten Monolagen der Probe beschränkt. Der Vorteil gegenüber der XPS für die Untersuchung der Valenzbänder ist neben der höheren Oberflächenempfindlichkeit und des teilweise höheren Wirkungsquerschnittes, die geringe Linienbreite dieser Banden (XPS  $\approx 300$  meV, UPS  $\approx 10$  meV), wodurch eine höhere Auflösung erhalten werden kann. Insbesondere Oberflächenadsorbate tragen zum Messsignal bei, was zwar deren Untersuchung ermöglicht, aber bei verunreinigten Proben ebenso zu Problemen führt (siehe Abbildung 6.5). Aus He-I-Spektren kann zudem die Austrittsarbeit der Probe bestimmt werden.

### Elektronenenergieanalysator

Die Messung der Elektronenenergien erfolgt mit einem elektrostatischen Energieanalysator (Abbildung 6.6). Die generierten Photoelektronen werden als Funktion ihrer kinetischen Energie registriert. Für die Darstellung der Spektren ist die Auftragung der Zählrate gegenüber der Bindungsenergie gebräuchlich. An den Anlagen des Integrierten Systems und BESSY II wird ein Halbkugelanalysator (*CHA*, *Concentric Hemispherical Analyzer*) eingesetzt. Zwischen zwei konzentrischen Halbkugeln wird eine Spannung angelegt und somit die Pass-Energie festgelegt, die Elektronen besitzen müssen, um zum Detektor (Channeltron, Channelplate) zu gelangen. Der





**Abbildung 6.7:** Schematische Darstellung unterschiedlicher Messtechniken der Photoelektronenspektroskopie.

Akzeptanzwinkel dieser Anordnung liegt etwa bei  $5^\circ$ . Der Analysator kann bei Verwendung typischer Laborröntgenquellen in zwei Modi betrieben werden:

- (i) Der *Constant Pass Energy* oder *Fixed Analyzer Transmission* (FAT) Modus arbeitet mit konstanter Energieauflösung  $dE$ .
- (ii) Im *Constant Retarding Ratio* (CRR) Modus wird das Verhältnis von  $dE/E_{kin}$  konstant gehalten (mit  $E$  als kinetischer Energie).

Der FAT-Modus wird für die normale XPS verwendet, der CRR-Modus hingegen für die Augerelektronenspektroskopie. Das Spektrum (*Energy Dispersion Curve*, EDC) wird über die Auftragung der Zählrate der Photoelektronen als Funktion ihrer Energie erhalten. Der zu untersuchende Energiebereich wird dabei durch die schrittweise Änderung einer angelegten Bremsspannung abgefahren.

Bei der Anregung mit Synchrotronstrahlung sind auf Grund der variablen Photonenenergie weitere Messmodi möglich (siehe Abbildung 6.7). Der im SOLIAS integrierte Phoibos-Analysator ermöglicht den Betrieb im

- (iii) CFS-Modus (*Constant Final-State*) für Röntgenabsorptionsexperimente (Kapitel 12), sowie den

(iv) CIS-Modus (*Constant Initial-State*) für die Untersuchung des Resonanzverhaltens an Absorptionskanten (Kapitel 11.1.4).

Der *Constant final state* (CFS) ist die spektroskopische Analyse der Energieverteilung von Elektronen aus beliebigen Anfangszuständen, die in einen spezifischen Endzustand angeregt wurden, abhängig von der Energie der anregenden Strahlung. Hierbei wird die Energie der Photonen durchfahren, wobei der Analysator auf einer konstanten Energie gehalten wird. Das CFS-Spektrum ist die Projektion der Anfangszustände auf einen Endzustand (XAS).

Im *Constant initial state* Modus (CIS) wird die Verteilung der Elektronen aus einem festgelegten Energieniveau, dem *Constant initial state*, in Abhängigkeit von der Energie der einfallenden Strahlung aufgenommen. Beim Durchfahren der Photonenenergie wird die Energiedifferenz zwischen der einfallenden Strahlung und des Analysators konstant gehalten. Daher wird in diesem Modus ausgehend von einem Anfangszustand unterschiedliche Endzustände untersucht. Dies setzt allerdings voraus, dass der Anfangszustand keinerlei Dispersion zeigt.

Die Energieauflösung des Analysators kann verbessert werden, indem der Pass-Energy-Bereich der Elektronen eingeschränkt wird. Jedoch verringert sich die Zählrate dadurch erheblich.

## Auswertung der Spektren

Die Auswertung der Photoelektronenspektren beinhaltet die zum Teil automatische Umrechnung der kinetischen Elektronenenergie in die Bindungsenergie über die Austrittsarbeit des Spektrometers.

Für die Korrektur des Untergrundes durch inelastisch gestreute Elektronen erfolgte die Anpassung im Valenzbandbereich gemäß Shirley (integral) [150], und bei den Rumpfniveaus gemäß Tougaard (allgemeine Energieverlustfunktion) [149]. In einigen Fällen wurde auch eine Polynomanpassung gewählt.

Nach der Untergrundkorrektur können die einzelnen Komponenten in den Spektren durch Anpassung von Voigt-Funktionen entfaltet werden. Die natürliche Linienbreite wird hierbei durch den Lorentz-Anteil repräsentiert und die apparative Verbreiterung durch den Gauß-Anteil. Auf diese Weise können Beiträge unterschiedlicher (chemischer) Spezies veranschaulicht werden.

Aus den relativen integralen Intensitäten können Informationen über die Stöchiometrie der Probe erhalten werden.

## 7 Experimentelles

Im Folgenden werden die verwendeten Ultrahochvakuumapparaturen beschrieben. Der erste Teil dieses Kapitels beschäftigt sich mit Anlagen für die Charakterisierung im Ultrahochvakuum (UHV), im zweiten Teil werden Präparationseinheiten vorgestellt. Zudem wird im Anschluss kurz auf das grundlegende experimentelle Vorgehen und eingesetzte Materialien eingegangen.

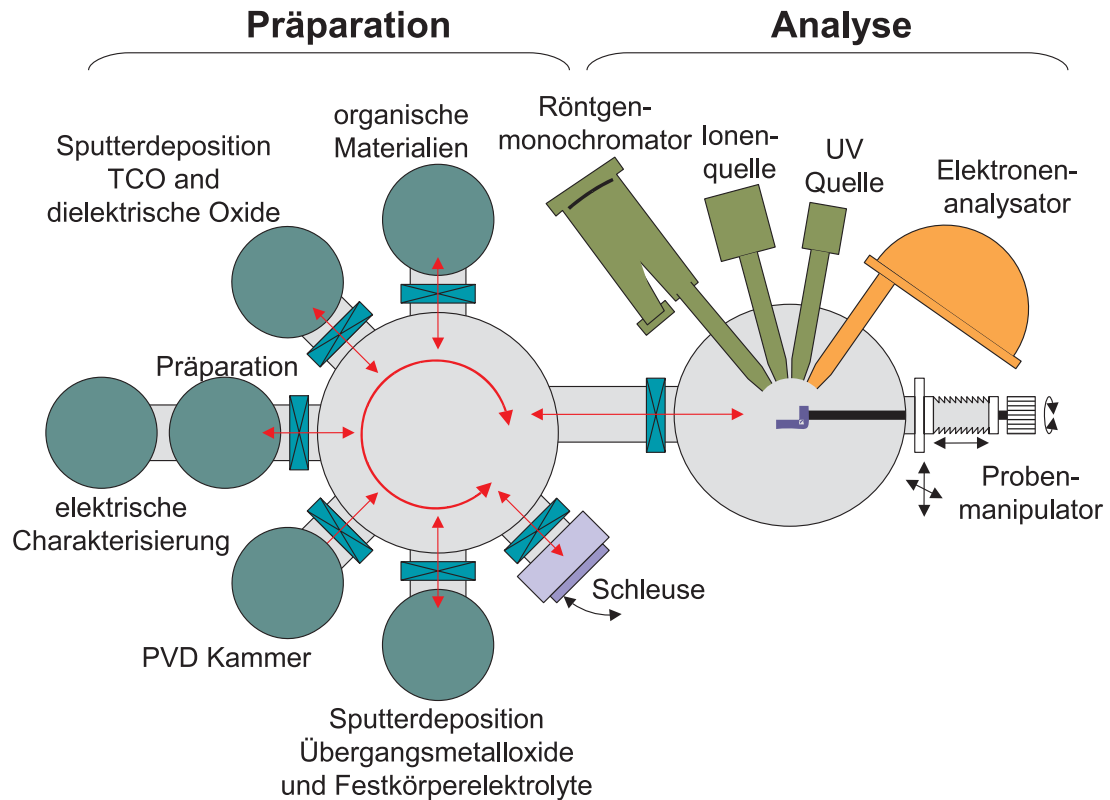
### 7.1 UHV-Apparaturen I: Charakterisierung

#### 7.1.1 DAISY-Mat

Die UHV-Experimente, d.h. die Probenpräparation sowie die photoelektronenspektroskopische Charakterisierung wurden mit Ausnahme der Synchrotron-Messzeiten am sogenannten *DAISY-Mat* durchgeführt (Darmstadt Integriertes System für Materialforschung, Abbildung 7.1). Dieses, im Fachgebiet für die detaillierte elektronische Charakterisierung unterschiedlicher Materialien aufgebaute, dedizierte UHV-Präparations- und Analysesystem bietet international einmalige Möglichkeiten in dieser Forschungsrichtung. Der modulare Aufbau des Systems erlaubt die parallele Nutzung mehrerer UHV-Depositions- und Präparationskammern für die Probenmodifikation (Ar-Ionenätzen, Heizen in definierten Atmosphären, etc.). Über die zentrale Verteilerkammer erfolgt der Probentransfer zwischen den einzelnen Modulen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Schichtdeposition und die Präparation anderer Proben im wesentlichen in einer spezifisch für den Magnetron-Sputterprozess aufgebauten UHV-Kammer durchgeführt (Abschnitt 7.2.1).

Die Analytikeinheit (PHI5700, Physical Electronics) dieses Systems beinhaltet die Photoelektronenspektroskopie (PES) und Ionenstreuung (LEISS) als *in-situ* Analyseverfahren. Die spektrale Auflösung der verfügbaren Röntgenquellen in Kombination mit dem PHI-Elektronenanalysator ist in Tabelle 6.2.1 gegeben.

Der Einsatz der Röntgen- und UV-induzierten Photoelektronenspektroskopie (XPS,

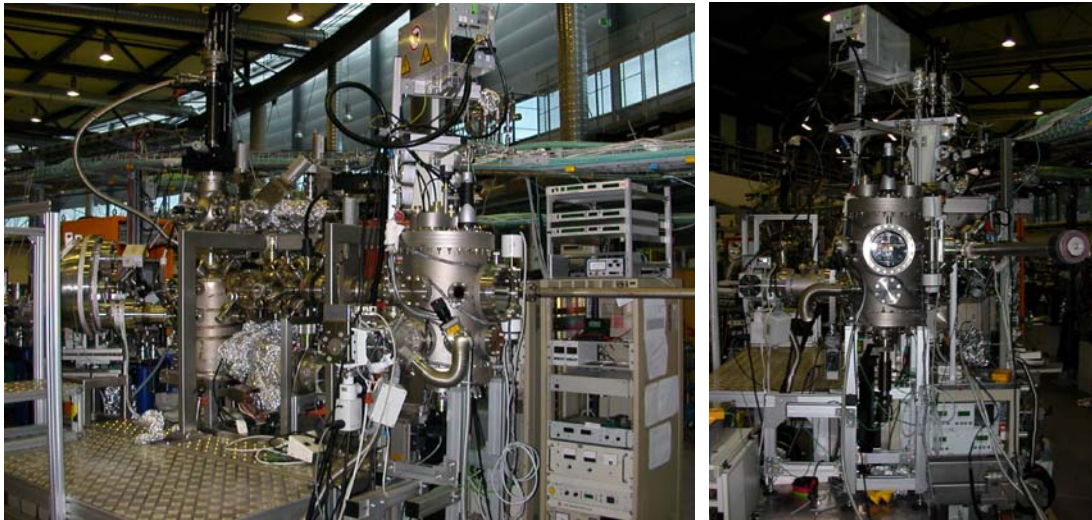


**Abbildung 7.1:** Schematische Darstellung des *DAISY-Mat* Präparations- und Analysesystems. Über die zentrale Einheit für den Transfer der Proben sind die Präparationsmodule mit einem PHI-Spektrometer verbunden. Der Basisdruck liegt im Bereich von  $10^{-10}$  mbar.

UPS) lässt eine effektive Kontrolle der sich bei der Präparation eingestellten Probeneigenschaften zu. So lässt sich der Einfluss der externen Prozessparameter der Sputterdeposition auf die chemische Zusammensetzung oder die Elektronenstruktur ohne Luftkontakt der Probe ermitteln. Der Basisdruck des System liegt im Bereich von  $10^{-10}$  mbar. Das DAISY-Mat eignet sich durch die Kombination von Analytik und präparativen Einheiten besonders für die Prozesskontrolle und die Optimierung der Abscheideparameter für die Dünnschichtpräparation (Kapitel 7.3.1).

### 7.1.2 SOLIAS

Die photoelektronenspektroskopischen Experimente unter Verwendung von Synchrotron-Strahlung wurden am *Solid-Liquid Analysis System* (SOLIAS) durchgeführt. Dieses speziell für die Analyse von Fest-Flüssig-Grenzflächen ausgelegte



**Abbildung 7.2:** Abbildungen der SOLIAS-Anlage am Synchrotron BESSY II in Berlin. An dieses System ist die UHV-Sputterdepositions-kammer angeschlossen.

UHV-System wurde an den BESSY II-Strahlrohren TGM7 und U49/2-PGM1 betrieben.

Neben Apparaturen für die Untersuchung elektrochemischer Prozesse (siehe Abschnitt 7.2.3) besitzt das Präparations- und Analysesystem auch eine UHV-Kammer für die Präparation von Proben ( $\text{Ar}^+$ -Sputtern, Substratheizung, PVD-Quellen). Ebenso besteht die Möglichkeit, weitere Präparationsmodule, wie die Sputterdepositions-kammer (Abschnitt 7.2.1) an dieses System anzuschließen. Ausgestattet ist die SOLIAS mit einem SPECS Phoibos 150 Elektronenanalysator mit dem eine Energieauflösung von unter 200 meV erreicht wird. Zusätzlich ist ein VG ADES 500 ARUPS-Analysator für winkelaufgelöste Messungen integriert.

### 7.1.3 Synchrotron-Apparaturen

Synchrotron-Strahlung entsteht wenn ein geladenes Teilchen mit relativistischer Geschwindigkeit in einem Magnetfeld abgelenkt wird.

Die Experimente wurden an zwei Strahlrohren, TGM7 und U49/2, des Synchrotrons BESSY II (Berliner Elektronenspeicherring Gesellschaft für Synchrotronstrahlung) in Berlin durchgeführt. Ein solcher Elektronenbeschleuniger ist als ringförmige Vakuumröhre aufgebaut, die von einem System aus Ablenkmagneten, Beschleu-

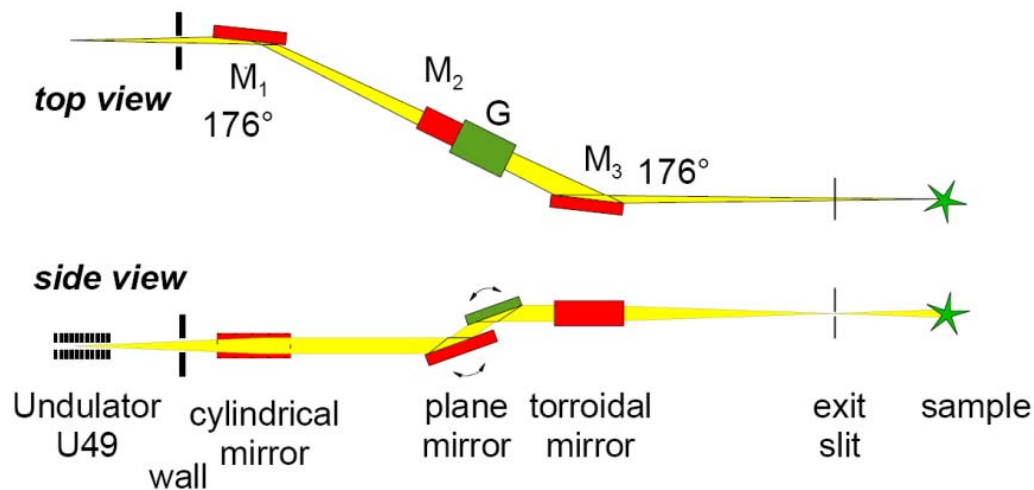
nigungsstrecken und Fokussiermagneten umgeben ist. In einem Linearbeschleuniger (Linac) werden die in einer Quelle erzeugten Elektronen beschleunigt und in einen „Boosterring“ eingespeist, in dem sie auf über 99% der Vakuumlichtgeschwindigkeit beschleunigt werden. Die relativistischen Elektronen werden dann in den Speicherring injiziert. Durch die Ablenk- (Dipolmagnete) und Fokussiermagneten (Quadrupol-, Sextupolmagnete) werden die Teilchen auf einer geschlossenen Bahn gehalten („idealer orbit“). Zwischen diesen Einheiten werden zur Beschleunigung elektrische Felder eingesetzt (Driftröhren) oder elektromagnetische Hochfrequenzwellen (Runzelröhren/Klystron), für die weitere Beschleunigung fast relativistischer Elektronen. Über sogenannte Kickermagnete können Teilchenpakete dem Beschleunigersystem zu- oder abgeführt werden.

Die für das Experiment nutzbare Synchrotronstrahlung wird über Wiggler-Magnete oder Undulatoren erzeugt. In dieser Magnetanordnung werden die Elektronen auf sinusartige Bahnen gelenkt, wodurch sich die bei der Ablenkung tangential zur Flugbahn abgegebene Strahlungsintensität aufsummiert. Auf Grund der Lorentzkontraktion und relativistischen Dopplerverschiebung wird Strahlung mit Wellenlängen bis zu einigen Å erhalten, die in Flugrichtung der Elektronen emittiert wird. Abhängig vom Abstand der Undulator-Magnete (Gap) entstehen bei der Ablenkung der Elektronen höhere harmonische Ordnungen mit Vielfachen der Fundamentalfrequenz. Die geraden Harmonischen werden hierbei unter einem kleinen Winkel zur ursprünglichen Elektronenflugbahn emittiert, und werden ausgeblendet. Die ungeraden liegen in der optischen Achse des Systems und können für das Experiment genutzt werden. Zur Verbesserung der spektralen Auflösung werden Monochromatoren eingesetzt. Die zuvor beschriebene UHV-Apparatur SOLIAS wurde an den Strahlrohren TGM7 (*Toroidal Grating Monochromator*) und U49/2-PGM1 (*Plane Grating Monochromator*) betrieben (siehe Abbildungen 7.3 und 7.4). Am TGM7 wurden Valenzbandanalysen mit 3p–3d-ResPES und CIS durchgeführt, am U49/2-PGM1 SXPS (2p–3d-ResPES), XANES und EXAFS-Messungen.

Vorteile bei der Verwendung von Synchrotronstrahlung sind die hohe Brillianz der Strahlung<sup>1</sup> und der variable Spektralbereich vom Infraroten bis zu harter Röntgenstrahlung (hier 20–120 eV bzw. 100–1250 eV).

---

<sup>1</sup>Photonen pro Fläche, Raumwinkel und Zeit innerhalb eines schmalen Wellenlängenbereichs  
 $\left( \frac{\text{Photonen}}{\text{s mm}^2 \text{ mrad}^2 0.1\% \text{ BW}} \right)$ .



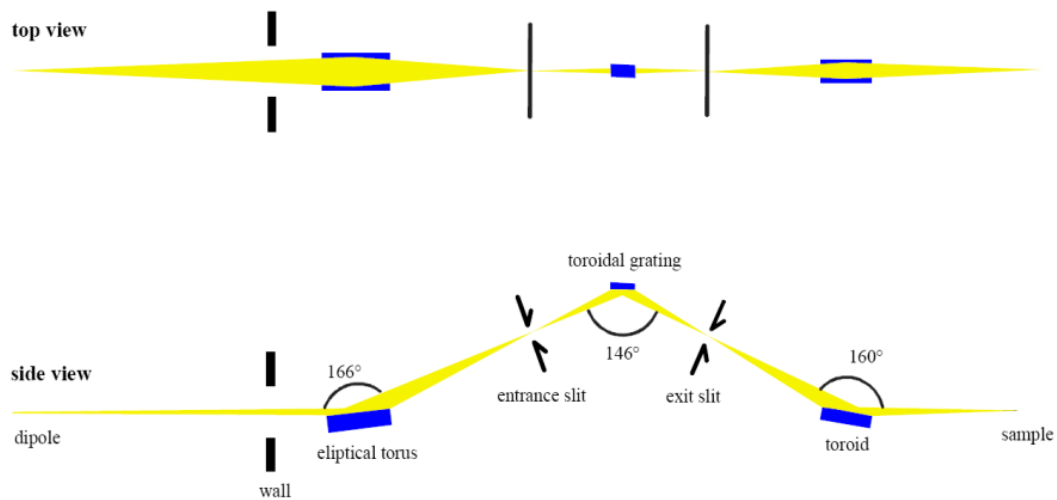
**Abbildung 7.3:** Schematische Darstellung des Aufbaus des Synchrotronstrahlrohrs PGM-U49II (*Plane Grating Monochromator*).

## 7.2 UHV-Apparaturen II: Präparation

### 7.2.1 Depositionskammer

Eine reproduzierbare, kontaminationsfreie Präparation der aktiven  $\text{LiCoO}_2$ -Kathodenschicht ist unabdingbar sowohl für den Betrieb von Dünnschichtbatterien, als auch zur Charakterisierung der elektronischen Struktur und der chemischen und strukturellen Eigenschaften. Aus diesem Grund wurde für die Schichtabscheidung dieses Systems auf eine etablierte UHV-Depositionsmethode, die so genannte Rf-Magnetron-Kathodenzerstäubung („Sputtern“), zurückgegriffen. Die für das Projekt benötigten präparativen Möglichkeiten mussten allerdings erst geschaffen werden. Die hierfür notwendigen Arbeiten umfassten die Planung und den Entwurf einer UHV-Depositionskammer samt Probenheizung/-manipulation, sowie geeigneter (unabhängiger) Quellenanordnung mit Prozessgasversorgung. Die Kammer sollte die Präparation der HT-Modifikation des  $\text{LiCoO}_2$  unter definierten Bedingungen erlauben, unabhängig von der eingestellten Gasatmosphäre. Zur Synthese des für Batterieanwendungen interessanten HT- $\text{LiCoO}_2$  (Abschnitt 3.1.1) wird in der Regel ein Tempersschritt bei 700–800 °C an Luft verwendet. Jedoch stellt dies im Hinblick auf die Präparation einer Batterieanordnung und anschließender *in-situ* Charakterisierung mittels der oberflächenempfindlichen Photoelektronenspektroskopie (PES)





**Abbildung 7.4:** Schematische Darstellung des Strahlengangs im Strahlrohr TGM7 am Synchrotron BESSYII (*Toroidal Grating Monochromator*).

keinen gangbaren Weg dar. Um diese Temperaturen während der Abscheidung zu erreichen, wurde daher eine Strahlungsheizung mit Thermoelement zur Temperaturkontrolle des Substrates in die Probenaufnahme integriert.

Die Sputterkammer wurde in das UHV-Präparations/Analysesystem *DAISY-Mat* (Kapitel 7.1.1) integriert. Gegen Ende des Jahre 2002 konnten dort erste durch Rf-Magnetron-Kathodenzerstäubung hergestellte Schichten untersucht werden. Im Folgejahr wurde diese UHV-Kammer erstmalig auch für Experimente am Synchrotron BESSY II verwendet. Die  $\text{LiCoO}_2$ -Schichtpräparation wurde mit dem SoLiAS-Spektrometer (Solid-Liquid Analysis System, Abschnitt 7.1.2) analysiert.

Neben der Instandhaltung wurde die Depositionskammer zur Optimierung und Erweiterung der Möglichkeiten der Schichtpräparation mehrfach umgebaut. Insbesondere waren Modifikationen der Probenheizung, des Probenmanipulators und der Prozessgasversorgung notwendig. Die entscheidende Weiterentwicklung in der Präparation stellt dabei die aktuelle Version der Probenheizung dar, die nun auch die Realisierung hoher Substrattemperaturen bis ca.  $800^\circ\text{C}$  (anfangs  $500^\circ\text{C}$ ) während der Schichtabscheidung erlaubt. Mit dieser Strahlungsheizung ist die Synthese der für Batterieanwendungen besonders interessanten Hochtemperaturphase des  $\text{LiCoO}_2$  auch in sauerstoffhaltiger Atmosphäre möglich. Durch die elektrisch isolierende Probenaufnahme kann während der Sputterdeposition ein Potential angelegt werden. Der Probenmanipulator wurde bezüglich seiner Geometrie verändert und um einen z-Hub erweitert. Dies ermöglichte einerseits den Betrieb von vier (statt vormals

zwei) planaren Magnetrons und andererseits eine Variation der Depositionsrates und der Schichteigenschaften durch Abstandsänderung zwischen Substrat und Magnetron.

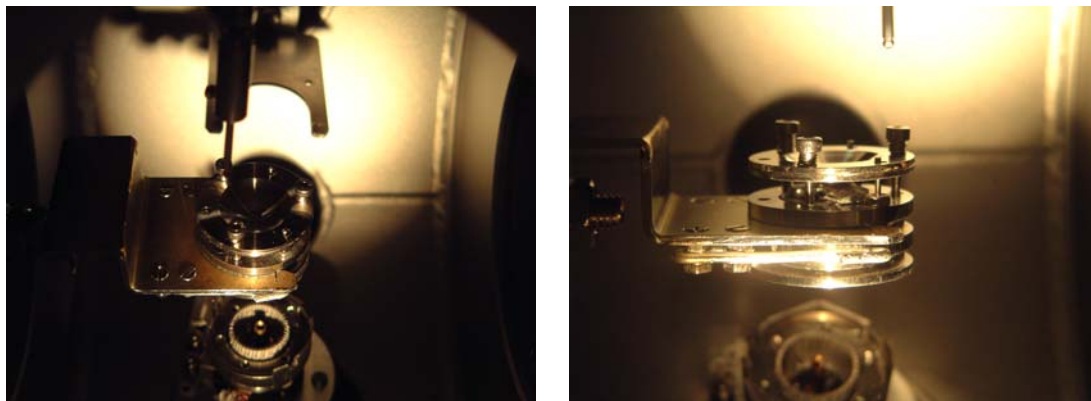
Durch die Erweiterung der Prozessgasversorgung lassen sich die Schichten auch unter Verwendung von Gasgemischen abscheiden. Simultan können für nicht-reaktives bzw. reaktives Sputtern die Gase Ar, O<sub>2</sub> und N<sub>2</sub> verwendet werden (99.99%+). Der Arbeitsdruck und die Gasmischung wird hierbei über Feindosierventile eingestellt.

### 7.2.2 Elektrische Zyklierkammer

Während der ersten beiden Jahren der Promotion konnten alle experimentellen Rahmenbedingungen für den wissenschaftlich interessantesten Teil der Studien, den *in-situ* Batterieaufbau, geschaffen werden. Weiterhin wurden die präparativen und experimentellen Grundlagen erarbeitet um die aktiven Schichten mit den für das Bauelement notwendigen Eigenschaften herzustellen und charakterisieren zu können. Um die experimentellen Bedingungen für den Aufbau von *in-situ* Batterien zu schaffen, wurde eine „Zyklierkammer“ aufgebaut. In dieser Kammer können Proben durch das Aufschrauben spezieller Netze elektrisch kontaktiert werden, ohne die UHV-Bedingungen zu verlassen. Nach der Kontaktierung können einerseits elektrochemische Langzeitmessungen in dieser Kammer durchgeführt werden, andererseits kann in der Analysekammer Photoelektronenspektroskopie direkt während der Auf- oder Entladung auf die Batteriekathode angewendet werden. Diese Untersuchungsmöglichkeit ist weltweit einzigartig und verspricht herausragende wissenschaftliche Ergebnisse für die Zukunft.

### 7.2.3 Elektrochemische Glaszelle

Die elektrochemische Präparation der Proben wurde in einer Glaszelle durchgeführt (Abbildung 7.6), die an das jeweilige UHV-System angeschlossen wurde. In dieser Zelle kann unter Ar-Atmosphäre eine Kapillare auf die Dünnschichtkathode aufgesetzt werden, die Elektrolyt und Elektroden enthält. Die Gegenelektrode ist in diesem Fall metallisches Lithium und die Referenz ein Platindraht. Auf diese Weise ist es möglich mit Hilfe eines Potentiostaten den Interkalationsgrad der



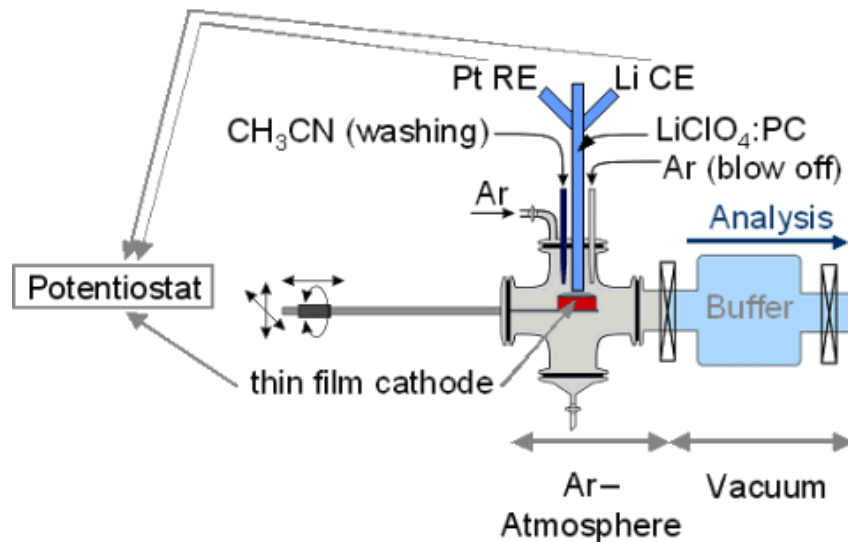
**Abbildung 7.5:** Gezeigt ist die Probenaufnahme in der „Zykliekammer“ mit Probenträger. Auf die Probe wurde bereits die Halterung des Kontaktnetzes aufgesetzt. Diese Kontaktierung erfolgt unter UHV-Bedingungen und ermöglicht die Durchführung von *in-situ* Elektrochemieexperimenten.

LiCoO<sub>2</sub>-Kathode elektrochemisch einzustellen und die Probe danach über eine Pufferkammer für die PES-Analyse wieder in das UHV-System zu transferieren. Vor dem Einschleusen werden Elektrolytreste, Lithiumperchlorat in Propylencarbonat (1:1), mit Acetonitril abgewaschen und die Probe im Ar-Fluss getrocknet. Dieses Vorgehen ermöglicht eine kontaminationsarme Untersuchung des elektrochemischen Interkalationsprozesses, der auch in kommerziellen Li-Ionenbatterien stattfindet.

## 7.3 Weitere experimentelle Anmerkungen

### 7.3.1 Parameter der Präparation

Bei der Rf-Magnetron-Sputterdeposition stehen eine Reihe von Parametern zur Verfügung, mit denen gezielt Einfluss auf die resultierenden Schichteigenschaften genommen werden kann. Besonders gravierende Auswirkungen auf den Wachstumsprozess und damit auf die Eigenschaften der LiCoO<sub>2</sub>-Schichten wurden bei der Variation der Gaszusammensetzung, genauer gesagt des Ar/O<sub>2</sub>-Verhältnisses (insbesondere  $p(\text{O}_2)$ ), und der Substrattemperatur beobachtet. Weiterhin wurde der Einfluss des absoluten Arbeitsdrucks, der Sputterleistung, des Substrat-Target-Abstandes und der Dauer der Abscheidung untersucht. Es hat sich gezeigt, dass es bei der Variation eines Parameters teilweise nötig ist, andere Parameter neu anzupassen, um geeignete Abscheidebedingungen für den Erhalt von Dünnschichten



**Abbildung 7.6:** Schematische Darstellung der Apparatur für elektrochemische Experimente.

mit den für Batterieanwendungen gewünschten Eigenschaften zu schaffen (Kapitel 3.1). In Kapitel 5 sind aus der Literatur bekannte präparativen Aspekte bei der Herstellung von LiCoO<sub>2</sub>-Dünnschichtkathoden zusammengefasst.

Im Folgenden wird eine Übersicht über die zur Verfügung stehenden Parameter geliefert, die im einzelnen kurz erläutert werden. Ebenso wird der Bereich der damit einstellbaren Bedingungen aufgezeigt. Für eine ausführliche Beschreibung der jeweils relevanten Präparationsreihen sei auf die Diskussion der Ergebnisse der Probencharakterisierung in den Kapiteln 8 (XRD, Raman), 9 (HRSEM, Elektrochemie), 10 (SXPS), 11 (ResPES) und 12 (XANES, EXAFS) verwiesen.

### 7.3.2 Übersicht der Parameter

#### (a) Rate

Mit der Rate des Abscheidungsprozesses ändert sich auch das Diffusionsvermögen der deponierten Teilchen auf der Oberfläche. Treffen mehr Teilchen pro Zeiteinheit auf die Oberfläche, wird die Mobilität eingeschränkt, da die Wahrscheinlichkeit eines Zusammentreffens mit anderen Atomen erhöht wird. In einem solchen Falle ist zu erwarten, dass die Keimbildung gegenüber der Anlagerung an bestehende Wachstumskeime auf Grund der im Mittel kürzeren Oberflächendiffusionswege während

des Schichtwachstums begünstigt wird.

Bestimmt wird die Depositionsrates im wesentlichen durch den Abstand zwischen Substrat und Target, die Sputterleistung und den Absolutdruck  $p$  sowie den verwendeten Sauerstoffanteil in der Gasmischung (Abbildung 7.7).

#### **(b) Substrattemperatur:**

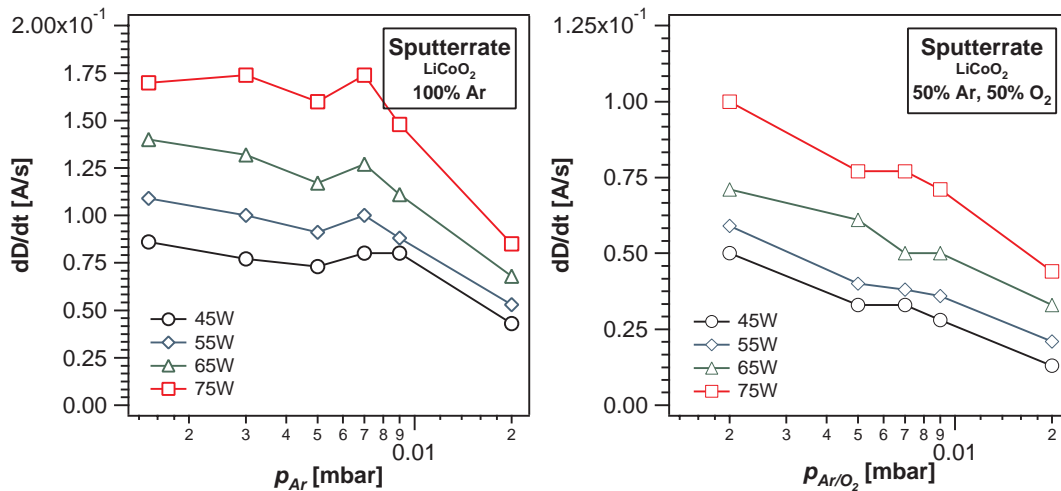
Mit der Substrattemperatur kann die Mobilität und die Reaktivität der adsorbierten Teilchen auf der Schichtoberfläche verändert werden. Dieser Parameter wirkt sich deutlich auf das Aufwuchsverhalten aus.

Mit der verwendeten Strahlungsheizung lassen sich Temperaturen zwischen Umgebungstemperatur und 800 °C während der Abscheidung und unabhängig von der Art des Prozessgases realisieren.

Zusammen mit der Rate für die Abscheidung, können daher Morphologie und Kristallinität der dünnen Schichten gesteuert werden. Wie in Kapitel 9.1 gezeigt wird, lassen sich über die Variation beider Parameter unter anderem deutliche Unterschiede in der Dichte/Porosität der Schichten, der Korngrößen/-verteilung und der Keimdichte erzielen.

#### **(c) Zusammensetzung des Sputtergases:**

Die Gaszusammensetzung ist ein weiterer kritischer Parameter bei der Kathodenzerstäubung von  $\text{LiCoO}_2$ . Insbesondere wirkt sich der Sauerstoffpartialdruck entscheidend auf die Eigenschaften der oxidischen Schichten aus. In Abhängigkeit von der Substrattemperatur wurden drastische Änderungen in der Stöchiometrie und dem Oxidationszustand der Kobaltionen festgestellt. Dies erlaubt die Schichtdeposition unter stark oxidierenden bis hin zu stark reduzierenden Bedingungen, wodurch sich gezielt Defekte im Material erzeugen lassen. Die Variation dieser Parameter hat nicht nur Einfluss auf die Oberflächeneigenschaften (PES), die in Kapitel 10 diskutiert werden, sondern auch auf Volumeneigenschaften (Raman, XRD), deren Untersuchung in Kapitel 8 beschrieben ist.



**Abbildung 7.7:** Die Depositionsrate bei der Rf-Magnetron-Kathodenzerstäubung in Abhängigkeit vom Absolutdruck für reines Ar und eine Ar/O<sub>2</sub>-Mischung im Verhältnis 1:1. Die Bestimmung der Rate erfolgte mittels eines Schwingquarzes (Abstand 15 cm). Im Vergleich zu reinem Ar verringert sich die Sputterraten bei einem O<sub>2</sub>-Anteil von 50% etwa um den Faktor zwei.

#### (d) Weiteres:

Neben den genannten Effekten wurde eine Abhängigkeit der Konditionierung des Targets beobachtet. Gemeint ist der Einfluss der Gasmischung auf die chemische Zusammensetzung der Targetoberfläche, die sich wiederum in der Zusammensetzung der Schichten widerspiegelt. Deutlich tritt dieses Verhalten bei der Verwendung von reinem Ar bzw. O<sub>2</sub> auf - eine „Umkonditionierung“ kann hier mehrere Stunden in Anspruch nehmen. Für Ar/O<sub>2</sub>-Verhältnisse im Bereich von 2:1 bis 1:2 ist dieser Effekt wesentlich schwächer ausgeprägt.

Die kinetische Energie der Teilchen beim Auftreffen auf das Substrat ( $\approx 10$  eV) wird durch die Anzahl der Stöße mit anderen Gasteilchen oder Kammerwänden bestimmt, und hängt somit ebenso wie die Rate von dem Target-Substrat-Abstand und dem Druck in der Prozesskammer ab. Die mittlere freie Weglänge  $\lambda$  der gesputterten Teilchen in der Gasphase ist proportional zu  $1/p$ .

Über lange Zeiträume wirkt sich der Zustand des Targets auch auf die Rate aus, da mit fortschreitendem Abtrag die Tiefe des Erosionsgrabens zunimmt und sich hierdurch die Verteilung der Sputterraten ändert. Abhängig vom Abstand kann dies Auswirkungen auf die Homogenität der Schichten haben.

Präparationen bei hohen Temperaturen ( $>450\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) erfordern, dass zur Vermeidung von Rissen in der Schicht eine Abkühlrampe gefahren wird.

Prinzipiell kann am Substrathalter eine DC- oder HF-Bias-Spannung angelegt werden, um gezielt Ionen oder Elektronen auf das Substrat zu beschleunigen bzw. abzubremesen. Diese Einflussmöglichkeit auf die Schichtausbildung wurde jedoch nicht angewandt.

### 7.3.3 Bereich der präparativen Bedingungen

Die typischen Abscheidebedingungen für  $\text{LiCoO}_2$  wurden vor allem über das  $\text{Ar}/\text{O}_2$ -Verhältnis und die Substrattemperatur auf die Stöchiometrie der Schichten hin optimiert (siehe Kapitel 10.1 und 10.1.3). Die Schichten wurden bei Temperaturen von  $100$  bis  $650\text{ }^{\circ}\text{C}$  präpariert bei einem  $\text{Ar}/\text{O}_2$ -Verhältnis von  $3:1$  bis  $1:3$ . Für den Erhalt von stöchiometrischen, verunreinigungsfreien Schichten in der HT-Modifikation wurden Temperaturen zwischen  $500$  und  $650\text{ }^{\circ}\text{C}$  verwendet bei einer Gasmischung um das Verhältnis von  $1:1$ . Schichten die bei Temperaturen  $<250\text{ }^{\circ}\text{C}$  hergestellt wurden, sind amorph bzw. nanokristallin.

Beim absoluten Arbeitsdruck wurde ein Kompromiss zwischen Stabilität des Plasmas und Rate der Abscheidung eingegangen. Der typische Wert lag hier bei  $2\text{--}3\cdot 10^{-3}\text{ mbar}$ . Eine Abscheidung kann prinzipiell im Druckbereich von  $1\cdot 10^{-3}\text{--}5\cdot 10^{-2}\text{ mbar}$  erfolgen.

Ein Kompromiss zwischen Homogenität der Schicht und Depositionsrate wurde bei dem Abstand zwischen Substrat und Target eingegangen. Als geeignet hat sich eine Distanz von  $7\text{--}10\text{ cm}$  erwiesen.

### 7.3.4 Sputter-Target

In dieser Arbeit wurden keramische  $2''$ -Targets der Materialien  $\text{LiCoO}_2$  und  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  mit einer Dicke von  $4\text{--}6\text{ mm}$  verwendet. Die Herstellung eines  $\text{LiCoO}_2$ -Targets kann durch heiß-isostatisches Pressen (HIP) erfolgen mit darauf folgenden Sinterschritt. Die Reinheit der verwendeten Targetmaterialien ist  $99.9\%$ . Durch Heisspressen kann eine Dichte von ca.  $95\%$  erreicht werden. Die Targets wurden bei den Herstellern „FHR-Anlagenbau“ und „SCI Superconductive Components“ bezogen.

### 7.3.5 Substratmaterialien

Bei der Präparation der dünnen  $\text{LiCoO}_2$ -Kathodenschichten wurden aus verschiedenen Gründen eine Reihe unterschiedlicher Substratmaterialien verwendet.

Da die Festkörper-Photoelektronenspektroskopie eine äußerst oberflächenempfindliche Methode auf Grund der begrenzten mittleren freien Weglänge der Elektronen ist (Abbildung 6.4), müssen die Substratmaterialien daher eine saubere Oberfläche aufweisen. Zudem ist ein ohmscher Kontakt zwischen Substrat und Spektrometer nötig, um ein gemeinsames Fermi-Niveau zu erhalten und photoinduzierte Aufladungen zu vermeiden.

Für die Charakterisierung mittels PES-Methoden wurden geätzte Si-Wafer und an Luft gespaltene kommerzielle HOPG-Kristalle eingesetzt. Mit diesen Materialien konnten reproduzierbar saubere Substratoberflächen erhalten werden. Die Siliziumkristalle zeigten hier ein günstigeres Aufwuchsverhalten (Haftung) und eigneten sich besser für Temperaturbehandlungen (definierte Dicke). Zudem waren diese Substrate gut für die anschließende *ex-situ* XRD- und HRSEM-Charakterisierung geeignet.

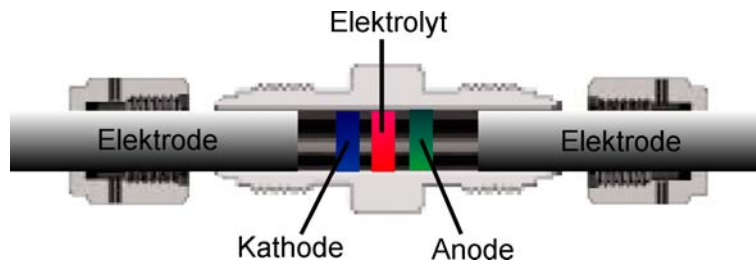
Die Proben für Raman-Untersuchungen wurden ebenfalls auf Si-Wafern mit (100)-Orientierung präpariert, da hier nur eine starke Bande bei  $520\text{ cm}^{-1}$  zu erwarten ist.

Für die elektrochemische Charakterisierung der Kathodenschichten (Kapitel 7.3.6) hat sich gezeigt, dass Si nur bedingt geeignet ist (womöglich auf Grund der schlechten Kontaktierung in den Zellen). Die Abscheidung auf Metall-Folien lieferte bessere Resultate (z.B. Edelstahl).

### 7.3.6 Elektrochemische Charakterisierung

Der eigentliche Batterietest der  $\text{LiCoO}_2$ -Schichten erfolgt durch die elektrochemische Charakterisierung in luftdicht gekapselten „Swagelok“-Zellen, die in einer Ar-Glovebox zusammengesetzt werden. Die zu untersuchende Schicht wird in diesem Aufbau gegen metallisches Lithium zyklisiert. Dünnschichtkathode und Li-Anode werden durch einen Flüssigelektrolyten und eine dünne Glasfasermembran separiert. Der kommerzielle Elektrolyt besteht aus einer einmolaren Lösung von  $\text{LiPF}_6$  in einem Gemisch aus Ethylen-Carbonat (EC) und Dimethyl-Carbonat (DMC) mit Volumenanteilen im Verhältnis von 1:1 (LP30, Merck). Die Kontaktierung erfolgt





**Abbildung 7.8:** Schematische Darstellung der „Swagelok“-Zellen für die elektrochemische Charakterisierung der Li-Ionenbatterien.

durch zwei zylindrische Stahlelektroden, von denen eine mit einem Federmechanismus ausgestattet ist, um die einzelnen Elemente leicht zusammen zu pressen. In Abbildung 7.8 ist eine solche Zelle schematisch dargestellt.

## 8 Strukturelle Informationen über die Eigenschaften der durch Magnetron-Sputtern hergestellter $\text{LiCoO}_2$ -Dünnschichten

Im Folgenden werden die Ergebnisse der Röntgenbeugung und Raman-Spektroskopie an den über die Rf-Magnetron-Sputter-Deposition hergestellten Dünnschichtkathoden beschrieben. Zudem wird für die Diskussion der experimentellen Daten auf einige grundlegende strukturelle Eigenschaften von  $\text{LiCoO}_2$  eingegangen, die in der Literatur diskutiert werden.

### 8.1 Röntgenbeugung an dünnen $\text{LiMO}_2$ -Schichten

Für  $\text{LiCoO}_2$  werden in der Literatur drei polymorphe Kristallstrukturen diskutiert (siehe auch Kap. 3.1), die für unterschiedlichen Synthesetemperaturen erhalten werden können: eine kubische Kochsalzstruktur ( $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ ,  $T \leq 300^\circ\text{C}$ ), eine modifizierte Spinell-Struktur ( $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ ,  $T \approx 400^\circ\text{C}$ , *LT*-Phase), sowie eine rhomboedrische Phase mit geordneter Schichtstruktur ( $\text{R}\bar{3}\text{m}$ ,  $T \geq 700^\circ\text{C}$ , *HT*-Phase) [96, 155]. Die HT-Phase wird in der Regel im hexagonalen System indiziert<sup>1</sup>.

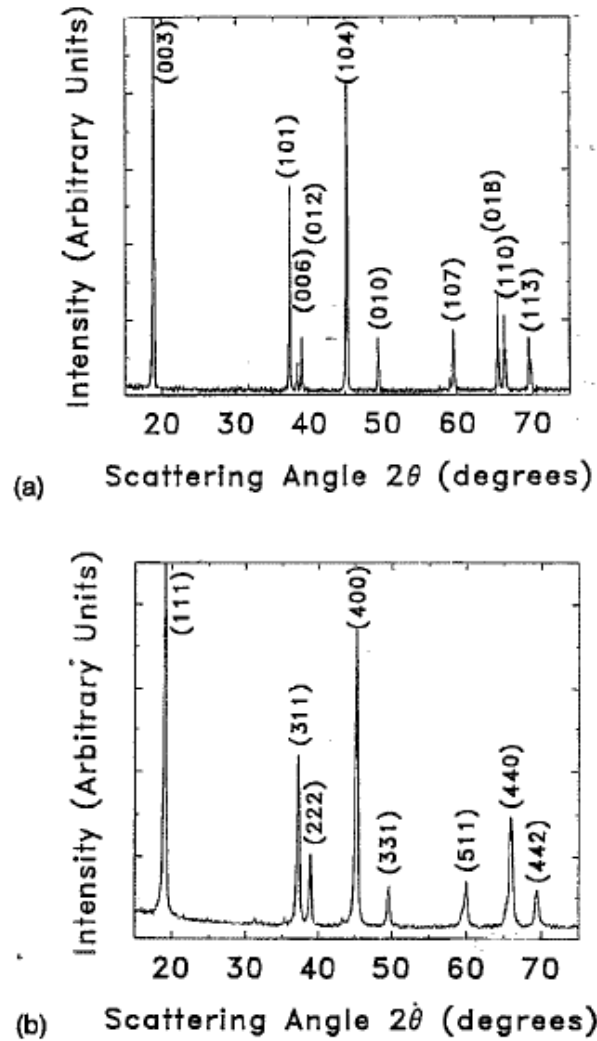
Die Kristallstruktur von LT- $\text{LiCoO}_2$  wird in der Literatur kontrovers diskutiert, da sich eine eindeutige Identifizierung der Struktur anhand von Beugungsdaten als schwierig erwiesen hat. Von Gummov *et al.* wurde für diese Phase eine Schichtstruktur der Raumgruppe  $\text{R}\bar{3}\text{m}$  vorgeschlagen mit einer Kationenverteilung, die zwischen einer idealen Schichtstruktur und der idealen lithiierten Spinellstruktur ( $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ ) liegt [40]. Eine qualitativ gleichwertige Anpassung der Beugungsdaten ist sowohl mit einem schichtartigen Modell möglich, als auch mit einem spinellabgeleiteten [43]. Allerdings wurde von Rossen *et al.* anhand des elektrochemischen Verhaltens,

---

<sup>1</sup>Von Dahn *et al.* wurde gezeigt, dass die Beugungsmuster der rhomboedrischen Einheitszelle von  $\text{LiCoO}_2$  (Raumgruppe  $\text{R}\bar{3}\text{m}$ ) im hexagonalen System indiziert werden können [96].

das sich deutlich von dem der HT-Phase unterscheidet, auf eine Spinellstruktur geschlossen [42]. Das Vorliegen der elektrochemisch interessanten HT- $\text{LiCoO}_2$  Phase ist in Röntgen-Diffraktogrammen (siehe Abb. 8.1) an einer deutlichen Aufspaltung der (110) und (018) Reflexe zu erkennen und/oder dem Auftreten der (006) und (012) Reflexe [99], bzw. der (107) und (009) Reflexe, was hier nur andeutungsweise zu erkennen ist [96].

Von Kushida *et al.* wurde mittels XRD der Einfluss der *annealing*-Temperatur auf



**Abbildung 8.1:** Pulverdiffraktogramme von (a) hexagonal indizierten HT- $\text{LiCoO}_2$  und (b) von kubisch indizierten LT- $\text{LiCoO}_2$  [96].

die strukturelle Entwicklung analysiert [156]. Eine Präparation bei ca.  $550^\circ\text{C}$  lieferte einphasiges  $\text{LiCoO}_2$  mit Gitterparametern von  $a = 2.828 \text{ \AA}$  und  $c = 13.891 \text{ \AA}$  ( $c/a$

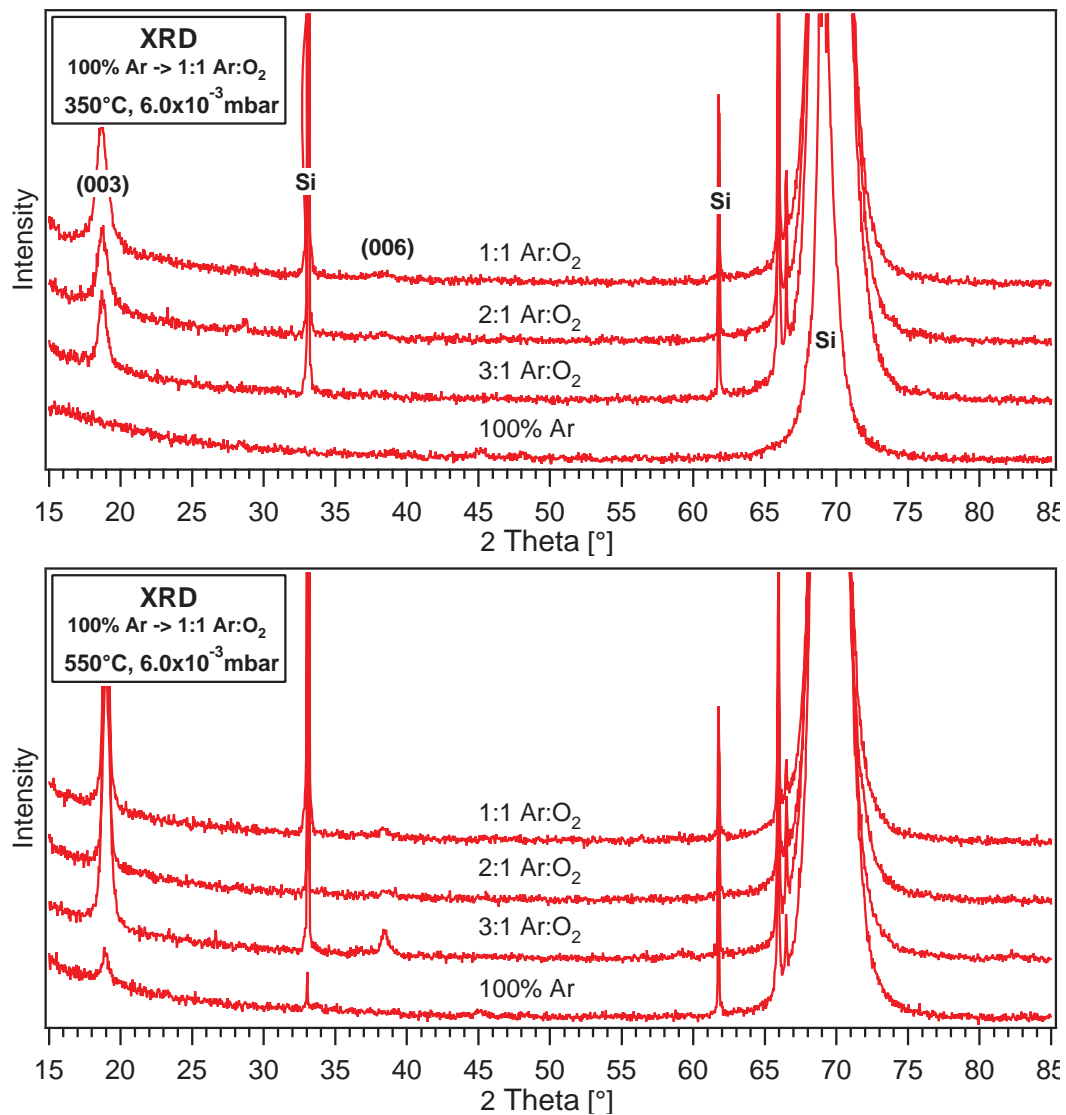
**Tabelle 8.1:** XRD Reflexkorrelationen bei kubischer und hexagonaler Indizierung ( $hkl$ ) der modifizierten Spinellstruktur des LT-LiCoO<sub>2</sub> und der rhomboedrischen Schichtstruktur des HT-LiCoO<sub>2</sub>. Der Übergang zwischen diesen Phasen verursacht zudem die Aufspaltung einiger Beugungsreflexe, bedingt durch die hexagonale Verzerrung der kubischen Spinellstruktur [96].

kubisch		hexagonal	kubisch		hexagonal
(111)	→	(003)	(222)	→	(006)+(012)
(400)	→	(104)	(440)	→	(018)+(110)
(311)	→	(101)	(511)	→	(107)+(009)
(331)	→	(010)			
(442)	→	(113)			

= 4.91). Hier wurde lediglich ein Überlapp der (009)- und (107)-Reflexpaare festgestellt. Bei niedrigen Temperaturen um 350 °C überlappen die (006)- mit (012)-, (009)- mit (107)-, und (018)- mit (110)-Reflexe des hexagonalen Gittersystems teilweise, und bei ca. 300 °C schließlich vollständig. Dieser Überlapp deutet auf die modifizierte Spinell-Struktur hin, mit einem Gitterparameter von  $a = 8.006 \text{ \AA}$ . Mit einer kubischen Indizierung entsprechen die aufgeführten Reflexe den (222), (511), und (440)-Reflexen der modifizierten Spinell-Struktur [96], siehe Tabelle 8.1. Die typischen Reflexaufspaltungen deuten nicht nur auf die Stabilisierung der Schichtstruktur hin, sondern auch auf eine geordnete Verteilung der Lithium- und Übergangsmetallionen im Kristallgitter [157]. Ebenso kann das  $c/a$ -Verhältnis der Gitterparameter von LiCoO<sub>2</sub> als Indikator für die strukturelle Anisotropie des Kristalls angesehen werden, so besitzt die hexagonale HT-Phase ein Verhältnis von etwa 5.0 verglichen mit 4.9 der idealen Spinell-Struktur. Allerdings ist eine Änderung dieses Verhältnisses bei abweichender Stöchiometrie bzw. mit dem Grad der Kationenordnung zu erwarten.

Anhand der in Abbildung 8.2 gezeigten Diffraktogramme gesputterter LiCoO<sub>2</sub>-Schichten kann geschlossen werden, dass die durch Magnetron-Sputtern hergestellten Schichten ab 400 °C Substrattemperatur sowohl stark texturiert sind, als auch in der schichtartigen HT-Modifikation aufwachsen. Die Reflexe der Klasse (00 $l$ ) treten wesentlich intensiver auf, als dies für polykristallines Material ohne Vorzugsorientierung zu erwarten wäre. Ohne Textur sind die drei intensivsten Reflexe von HT-LiCoO<sub>2</sub> der (104)-, (003)- und (101)-Reflex mit 100%, 87% bzw. 48% der maximalen Beugungsintensität (JCPDS 50-653). Die (101)- und (104)-Reflexe, die





**Abbildung 8.3:** Diffraktogramme von LiCoO<sub>2</sub>-Schichten, die bei 350 °C und 550 °C unter Variation der Prozessgaszusammensetzung abgeschieden wurden.

damit die Ausbildung kristalliner Schichten forcieren.

Augenscheinlich hängt die Kristallisation vor allem von der Substrattemperatur ab. Einen merklichen Einfluss hat allerdings auch die Art des Prozessgases bei der Sputter-Deposition. Die Schichten, die in reiner Ar-Atmosphäre abgeschieden wurden, kristallisieren bei ansonsten identischen Parametern erst bei höheren Temperaturen verglichen mit Synthesen, die in einer Ar/O<sub>2</sub>-Gas Mischung durchgeführt wurden. Womöglich verursacht der fehlende Sauerstoff im Prozessgas eine Abweichung von der Stöchiometrie, die eine Kristallisation verhindert (Abb. 8.3).

**Tabelle 8.2:** Erhaltene Werte aus der Rietveld-Anpassung der LiCoO<sub>2</sub>-Dünnschichtpräparation in Abhängigkeit von der Substrattemperatur (P-Serie, Ar:O<sub>2</sub>/3:1). Die tendenzielle Entwicklung der Phasenanteile, des Gitterparameters  $c$  der HT-Phase und der Grad der Vorzugsorientierung ( $pref1$ ) sowie Halbwertsbreite der Profil-Funktion ( $X$ ) kann der Tabelle entnommen werden.

T [°C]	HT [w%]	LT [w%]	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	$c^{HT}$ [Å]	$c/a$	$X^{HT}$	$pref1^{HT}$	$R_{wp}$
300	72	27	0	14.08	5.01	1.09	0.15	11.1
400	94	4	2	14.09	5.01	0.52	0.21	10.5
500	93	3	4	14.06	5.00	0.43	0.23	11.9
600	90	1	9	14.02	4.99	0.34	0.31	14.0

Eine Rietveld-Analyse der in Abbildung 8.2 gezeigten XRD-Daten erwies sich als schwierig. Gründe hierfür waren neben der ausgeprägten Texturierung, das Vorliegen verschiedener zusätzlicher Phasen, wie unter anderem Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, deren Anteile sich abhängig von der Abscheidetemperatur änderten.

Konsistente Anpassungen innerhalb dieser Messreihe wurden durch Einbeziehung der HT- und der rhomboedrischen LT-Phase des LiCoO<sub>2</sub> (s.u.), sowie der Verunreinigungsphase Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> erhalten. Eine weitere mögliche Verunreinigungsphase, CoO, konnte anhand der XRD-Daten ausgeschlossen werden<sup>2</sup>. Die Güte der Rietveld-Verfeinerung lässt nur eine qualitative Diskussion der Daten zu (Gütefaktor  $R_{wp}$ ). Nimmt man die Informationen aus Raman- (Kapitel 8.2) und XPS-Experimenten (Kapitel 10) hinzu, so kann aus den hier eher tendenziellen Beobachtungen dennoch ein schlüssiges Gesamtbild erhalten werden.

Da wie bereits erwähnt weder Raman- noch XRD-Daten eindeutige Hinweise auf die spinellabgeleitete LT-Modifikation des LiCoO<sub>2</sub> lieferten, wurde für die Verfeinerung der bei tiefen Temperaturen hergestellten Schichten, gemäß Gummov *et al.* [39], ebenfalls ein schichtartiges Strukturmodell mit hexagonaler Indizierung für diese Phase verwendet (JCPDS 82-329). Die Gitterparameter dieser rhomboedrischen LT-Phase wurden von den Autoren mit  $a = 2.82650$  Å und  $c = 13.89000$  Å angegeben. Dagegen liegen die des HT-LiCoO<sub>2</sub> bei  $a = 2.81498$  Å und  $c = 14.0493$  Å (JCPDS 50-653). Die  $c/a$ -Verhältnisse dieser beiden Modifikationen liegen somit bei  $c/a^{LT}=4,91$  und  $c/a^{HT}=4,99$ . Die kubische Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Phase (Fd3m) tritt bei höheren Abscheidetemperaturen unter sauerstoffdefizienten Bedingungen auf. Dies geht

<sup>2</sup>Allerdings deuten die *in-situ* XPS Analysen auf die Ausbildung von CoO unter UHV-Bedingungen hin. Es ist denkbar, dass vor den *ex-situ* durchgeführten XRD- und Raman-Messungen bereits die Oxidation  $\text{CoO} \rightarrow \text{Co}_3\text{O}_4$  stattfand.

ebenfalls aus den Raman-Untersuchungen hervor (siehe Kapitel 8.2.3) und indirekt aus den Stöchiometriebetrachtungen der XPS Analysen (Abschnitt 10.1.3). Der Literaturwert für den Gitterparameter wurde mit  $a = 8.084 \text{ \AA}$  angegeben (JCPDS 43-1003).

Die starke Vorzugsorientierung der Schichten vermindert die Anzahl der beobachtbaren Reflexe. Aus diesem Grund mussten die freien Parameter der Rietveld-Verfeinerung sinnvoll gewählt werden. Reflexe die vom Si-Substrat herrühren wurden in der Anpassung zudem ausgeblendet. Als Kurvenprofil zur Beschreibung der untergrundkorrigierten Daten wurde die Thompson-Cox-Hastings-Funktion gewählt (pseudo-Voigt,  $Npr=7$ ), für die beobachtete Vorzugsorientierung die March-Funktion. Für den Parameter *pref1* der March-Funktion wurden Werte im Bereich des Plättchenwachstums von 0 (keine Vorzugsorientierung) bis 0.5 (extreme Textur) erhalten (0.5–1 würde kolumnaren Wachstum entsprechen). Im Falle dünner Schichten ist diese Art der Kornorientierung durchaus sinnvoll. Wie Tabelle 8.1 zu entnehmen ist, nimmt die Vorzugsorientierung mit steigender Temperatur zu. Ebenso konnte eine Abnahme der Halbwertsbreite der Profil-Funktion beobachtet werden (Parameter *X*). Beide Beobachtungen deuten auf eine erhöhte Kristallinität und Homogenität der Schichten mit steigender Substrattemperatur hin (vergleiche mit HRSEM-Untersuchungen in Kapitel 9.1). Daneben tritt eine minimale Änderung des Gitterparameters *c* des  $\text{LiCoO}_2$  auf. Der Gitterparameter *a* wurde konstant gehalten, da zu wenig Informationen zu Abständen in der ab-Ebene aus den Daten hervorgehen. Die Abnahme des Gitterparameters *c* ist möglicherweise mit Abweichungen von der Stöchiometrie zu erklären, die in den zugehörigen XPS-Spektren dieser Präparationsreihe beobachtet wurden (Abschnitt 10.1.3). Jedoch hat diese Variation praktisch keinen Einfluss auf das  $c/a$ -Verhältnis. Insbesondere bei niedrigen Abscheidetemperaturen kam es zur Bildung verschiedener Li-Phasen an der Oberfläche. Zumindest in den oberflächennahen Bereichen kann dies mit einer partiellen Deinterkalation verbunden sein, die zur Expansion entlang der *c*-Achse des Systems führt. Diese Änderung ist jedoch sehr gering verglichen mit der bei der elektrochemischen (De-)Interkalation von Lithium (siehe Kap. 3.3.1;  $c_{x=1} = 14.1 \text{ \AA}$  ( $c/a = 4.98$ )  $\rightarrow c_{x=0.5} = 14.5 \text{ \AA}$  ( $c/a = 5.16$ )). Für höhere Temperaturen hingegen wurde ein zunehmender Verlust an Sauerstoff verzeichnet (bei konstanten Ar:O<sub>2</sub>-Mischungsverhältnis). Beide Effekte können (gegenläufigen) Einfluss auf den Abstand der CoO<sub>2</sub>-Lagen in  $\text{LiCoO}_2$  haben. Der Abstand wird vor allem durch die repulsiven Kräfte zwischen den Sauerstofflagen bestimmt. In diesem einfachen Bild



vermindern zwischen diese Lagen interkalierte  $\text{Li}^+$ -Ionen und vorhandene Sauerstofffehlstellen eine solche Abstoßung.

Die rudimentäre Phasenanalyse mittels der Rietveld-Verfeinerung ist in Tabelle 8.1 zusammengefasst. Der große Fehler ( $\approx 10\text{-}40\%$ ) bei der Anpassung erlaubt wiederum nur eine tendenzielle Diskussion der Phasenformierung. Bei niedrigen Temperaturen wurde neben der HT-Phase auch ein deutlicher Anteil der LT-Modifikation beobachtet. Mit steigender Präparationstemperatur nimmt dieser Phaseanteil zwar ab, jedoch wird bei hohen Temperaturen die Verunreinigungsphase  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nachgewiesen. Die Bildung von  $\text{Co}_3\text{O}_4$  wird durch ein Sauerstoffdefizit begünstigt, kann aber durch Anpassung der  $\text{Ar}:\text{O}_2$ -Gasmischung an die jeweilige Temperatur ausgeglichen werden, wie in der Raman- (Kapitel 8.2.3) und XPS-Untersuchung (Kapitel 10.1.3) gezeigt werden konnte.

## 8.2 Untersuchung dünner $\text{LiMO}_2$ -Schichten mittels Raman-Spektroskopie

Mittels XRD alleine ist eine eindeutige Bestimmung der  $\text{LiCoO}_2$ -Struktur nur schwer möglich, insbesondere im Falle dünner Schichten, die in aller Regel eine starke Vorzugsorientierung aufweisen. Beispielsweise gelang bei Filmen mit einer (003)-Vorzugsorientierung keine Unterscheidung von LT- und HT-Phase anhand der XRD Beugungsmuster [158]. Die Raman-Spektroskopie ist hier eine hilfreiche Methode zur Unterscheidung der vorliegenden (lokalen) Symmetrien [38, 66, 97], durch eine einfache und schnelle Phasenanalyse auf *Fingerprint*-Basis. Der Großteil der hier aufgeführten Messungen wurde im Institut für Chemische Technologien und Analytik der TU-Wien in der Gruppe von Prof. B. Lendl durchgeführt.

### 8.2.1 Identifizierung von Kristallstruktur und Symmetrie der $\text{LiCoO}_2$ -Phasen

Über eine gruppentheoretische Analyse<sup>3</sup> lassen sich die irreduziblen Darstellungen der Schwingungsmoden in  $\text{LiCoO}_2$  ableiten [40]. Die kubische Spinellphase (LT)

---

<sup>3</sup>Bei der Faktorgruppenanalyse werden über die vorliegende Punktsymmetrie anhand von Charaktertafeln (*correlation tables*) die möglichen Bewegungsmoden für jedes Element abhängig von der Symmetrie des Gitterplatzes ermittelt (FK: minus trans./rot.).

mit der Raumgruppe  $Fd3m$  (Punktgruppe  $O_h$ ) besitzt demnach vier Raman-aktive Moden, die den Symmetrien  $A_{1g}$ ,  $E_g$  und zwei  $F_{2g}$  entsprechen. Für die hexagonale Phase (HT) mit der Raumgruppe  $R\bar{3}m$  (Punktgruppe  $D_{3d}^5$ ) werden hingegen nur die  $A_{1g}$ - und  $E_g$ -Moden erwartet. Die irreduziblen Darstellungen der schichtartig aufgebauten HT-Modifikation des  $LiCoO_2$  (Raumgruppe  $R\bar{3}m$ , Punktgruppe  $D_{3d}^5$ ) lauten gemäß Huang *et al.* [38]:

$$\Gamma(Li) = \Gamma(Co) = A_{2u} + E_u \quad (8.1)$$

und

$$\Gamma(O) = A_{1g} + E_g + A_{2u} + E_u \quad (8.2)$$

Die irreduzible Darstellung der optischen Moden lauten daher:

$$\Gamma_{vib} = \Gamma(Li) + \Gamma(Co) + \Gamma(O) - \Gamma_{trans} = A_{1g}^R + E_g^R + 2A_{2u}^{IR} + 2E_u^{IR} \quad (8.3)$$

Entsprechend werden für die Spinellstruktur (Raumgruppe  $Fd3m$ , Punktgruppe  $O_h$ ) folgende irreduziblen Darstellungen erhalten:

$$\Gamma(Li) = \Gamma(Co) = A_{2u} + E_u + 2F_{2u} \quad (8.4)$$

und

$$\Gamma(O) = A_{1g} + E_g + F_{1g} + 2F_{2g} + A_{2u} + E_u + 2F_{1u} + F_{2u} \quad (8.5)$$

Daraus ergeben sich folgende optische Moden:

$$\begin{aligned} \Gamma_{vib} &= \Gamma(Li) + \Gamma(Co) + \Gamma(O) - \Gamma_{trans} \\ \Gamma_{vib} &= A_{1g}^R + E_g^R + F_{1g}^N + 2F_{2g}^R + 3A_{2u}^N + 3E_u^N + 5F_{1u}^{IR} + 3F_{2u}^N \end{aligned} \quad (8.6)$$

Hier bezeichnet  $R$  Raman-aktive,  $IR$  IR-aktive Schwingungsmoden und mit  $N$  gekennzeichnete Schwingungsmoden zeigen weder Raman- noch IR-Aktivität (akus-

tische Moden im Zentrum der Brillouin-Zone).

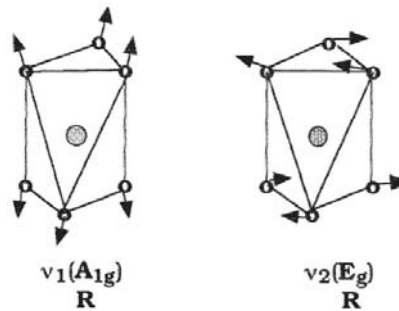
Huang *et al.* untersuchten die HT- und LT-Phase des LiCoO<sub>2</sub> mit Raman-Spektroskopie [38]. Es konnte gezeigt werden, dass die Raman-Spektroskopie eine einfache und schnelle Unterscheidung der beiden Modifikationen des LiCoO<sub>2</sub> ermöglicht. Entsprechend der theoretischen Überlegungen wurden zwei Raman-Banden für die HT-Phase beobachtet, bei Raman-*shifts* von 486 cm<sup>-1</sup> und 595 cm<sup>-1</sup>, und vier Banden bei 445 cm<sup>-1</sup>, 478 cm<sup>-1</sup>, 583 cm<sup>-1</sup> und 603 cm<sup>-1</sup> im Falle des LT-LiCoO<sub>2</sub>.

Eine eindeutige Zuordnung der Raman-aktiven Schwingungsmoden von HT-LiCoO<sub>2</sub> zu den Bindungssymmetrien erfolgte durch Inaba *et al.* mit polarisiertem Licht an (00*l*)-orientierten PLD-Filmen, die allerdings keine Vorzugsorientierung in der ab-Ebene besaßen [66]. Die Äquivalenz der a- und b-Achsen in der Raumgruppe R $\bar{3}$ m erlaubt dennoch eine polarisationsabhängige Messung, da die Polarisierbarkeit von  $\alpha(A_{1g})$  und  $\alpha(E_g)$  in x- und y-Richtung identisch ist ( $\alpha_{xx} = \alpha_{yy}$ ). Gemessen wurde in 180°-Rückstreugeometrie parallel zur c-Achse der texturierten Schicht (Porto-Notation<sup>4</sup>: Z( )Z). Die relativen Intensitäten der Z(XX)Z bzw. Z(YY)Z polarisierten Spektren entsprechen denen der unpolarisierten Messungen, da in dieser Geometrie sowohl  $\alpha(A_{1g})$ , als auch  $\alpha(E_g)$ , jeweils mit  $\alpha_{xx} = \alpha_{yy}$  Komponenten, verstärkt werden. Im Gegensatz dazu liefert die Z(XY)Z bzw. Z(YX)Z Konfiguration eine deutlich erhöhte relative Intensität der Bande bei 486 cm<sup>-1</sup>. Hier sollte nur eine Verstärkung der E<sub>g</sub>-Bande erfolgen, da  $\alpha_{xy} = \alpha_{yx} = 0$  in  $\alpha(A_{1g})$ . Somit erfolgte eine Zuordnung der 486 cm<sup>-1</sup>-Bande zur E<sub>g</sub>-Mode und 596 cm<sup>-1</sup> zur A<sub>1g</sub>-Bande. Von Perkins *et al.* wurden für einen phasenreinen HT-Film mit Schichtstruktur ebenfalls Bandenpositionen von 486 cm<sup>-1</sup> und 596 cm<sup>-1</sup> angegeben [97].

Bei den Raman-Banden handelt es sich im Wesentlichen um Co–O Streck- und O–Co–O Biegeschwingungen der Sauerstoffatome, mit sehr geringen Beimischungen von Li–O Moden, erkennbar anhand eines geringen <sup>6</sup>Li-Isotopenshifts [38]. Der A<sub>1g</sub>-Mode entspricht einer entgegen gesetzten Bewegung zweier Sauerstoffatome parallel zur c-Achse, im E<sub>g</sub>-Mode hingegen schwingen die Atome parallel zu den Lithiumlagen. Die atomistischen Bewegungen können daher vereinfacht für A<sub>1g</sub> als symmetrische Co–O-Streckschwingung  $\nu(MO_6)$ , und für E<sub>g</sub> als O–Co–O-Biegeschwingung  $\delta(O-M-O)$  in der hexagonalen Phase angesehen werden (Abb. 8.4) [159]. Die A<sub>1g</sub>-Streckschwingung besitzt die höhere Frequenz (> Biegeschwingung) und, sofern kei-

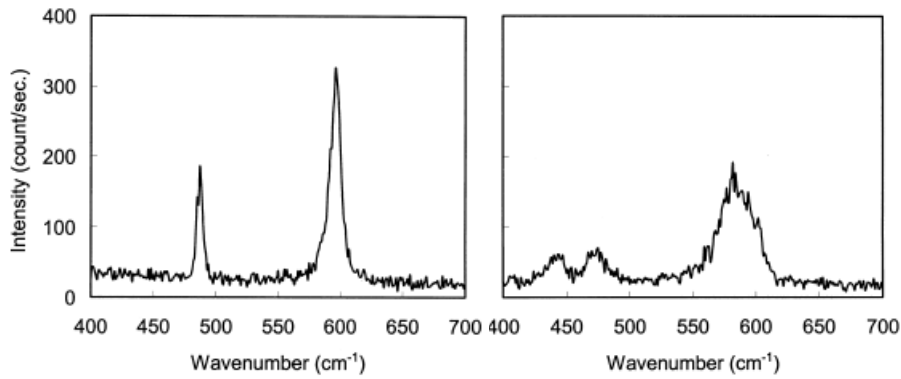
<sup>4</sup>Die Porto-Notation A(BC)D beschreibt die Messgeometrie in (x, y, z) Koordinaten. Hierbei gibt (A) die Richtung der einfallenden Strahlung an, (B) die Richtung der Polarisation der einfallenden Strahlung, (C) die Richtung der Polarisation der gestreuten Strahlung, und (D) die Position der Detektion der gestreuten Strahlung.

ne Texturierung vorliegt, in etwa die doppelte Intensität der  $E_g$ -Bande. Die in den XRD-Untersuchungen beobachtete starke (00 $l$ )-Vorzugsorientierung führt bei den dünnen Schichten zu einer deutlichen Verstärkung der  $E_g$ -Bande (siehe Abbildung 8.7). Von Song *et al.* wurde dieser Intensitätszuwachs allerdings als Anzeichen für eine (101)/(104)-Textur angesehen [132]. Song *et al.* analysierten  $\text{LiCoO}_2$  Schichten

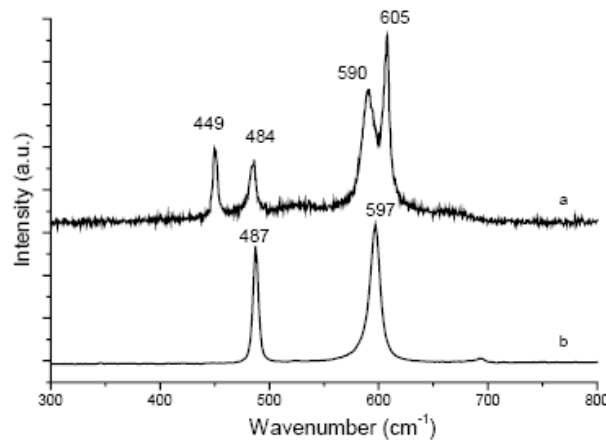


**Abbildung 8.4:** Schematische Darstellung der Atombewegung im  $\text{MO}_6$ -Oktaeder mit  $\nu_1(\text{A}_{1g})^{\text{stretch}} \geq \nu_2(\text{E}_g)^{\text{bend}}$  [159].

mit Mikro-Raman-Spektroskopie, die in einen LT-Prozess aus einer  $\text{LiOH}$  Lösung abgeschieden wurden [132]. Es traten zwei schwache Banden  $E_g$  bei  $483\text{ cm}^{-1}$  und  $\text{A}_{1g}$   $593\text{ cm}^{-1}$  auf, die der hexagonalen Schichtstruktur ( $\text{R}\bar{3}\text{m}$ ) von  $\text{LiCoO}_2$  zugeordnet wurden. Von Kang *et al.* wurden ebenfalls die strukturellen Unterschiede zwischen der HT- und der LT-Modifikation mit Raman-Spektroskopie analysiert (Abb. 8.5) [29]. Die  $E_g$ - und  $\text{A}_{1g}$ -Banden des HT- $\text{LiCoO}_2$  wurden in dieser Untersuchung bei  $487\text{ cm}^{-1}$  und  $596\text{ cm}^{-1}$  beobachtet. Die LT-Phase zeigte lediglich drei Banden bei  $447\text{ cm}^{-1}$ ,  $475\text{ cm}^{-1}$  und  $582\text{ cm}^{-1}$ , was nach Meinung der Autoren impliziert, dass diese Phase strukturell zwischen Schicht- und Spinell-Struktur anzusiedeln ist. Die sehr breite Bande bei  $582\text{ cm}^{-1}$  kann unter Umständen auch als spektral schlecht aufgelöste Doppelstruktur verstanden werden. Eine weitere Untersuchung zur Charakterisierung der lokalen Struktur der Tieftemperaturphase des  $\text{LiCoO}_2$  wurde von Mendoza *et al.* veröffentlicht [158]. Die strukturelle Entwicklung dünner  $\text{Co}_3\text{O}_4$ -Schichten bei der Lithiuminterkalation durch die Reaktion in einem eutektischen Li-Carbonatgemisch bei  $650^\circ\text{C}$  ( $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{--Na}_2\text{CO}_3$ ) wurde abhängig von der Immersionsdauer spektroskopisch verfolgt ( $2\text{Co}_3\text{O}_4 + 6\text{Li}^+ + 3\text{CO}_3^{2-} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow 6\text{LiCoO}_2 + 3\text{CO}_2$ ). Für die LT-Phase wurde die Lage der vier vorhergesagten Banden mit  $449\text{ cm}^{-1}$ ,  $484\text{ cm}^{-1}$ ,  $590\text{ cm}^{-1}$  und  $605\text{ cm}^{-1}$  angegeben, die beiden der HT-Modifikation bei  $487\text{ cm}^{-1}$  und  $597\text{ cm}^{-1}$  (Abb. 8.6).



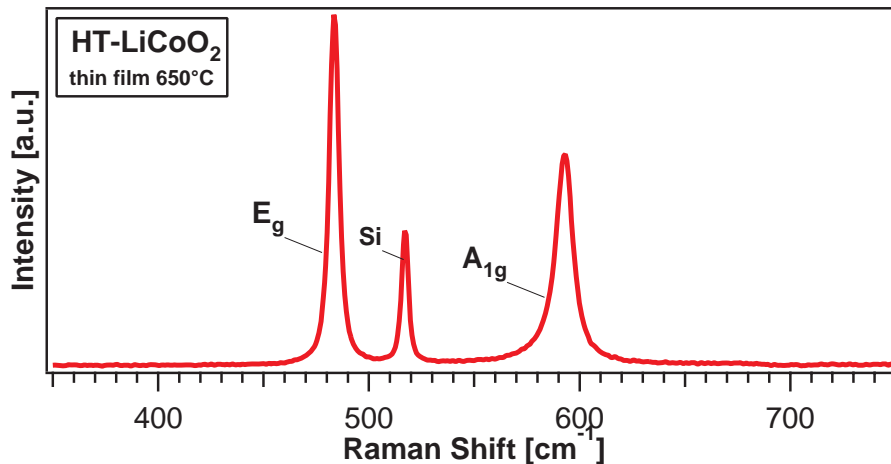
**Abbildung 8.5:** Raman-Spektren von HT- und LT- $\text{LiCoO}_2$  nach Kang *et al.* [29].



**Abbildung 8.6:** Raman-Spektren von HT- und LT- $\text{LiCoO}_2$  nach Mendoza *et al.* [158].

### 8.2.2 Informationen über die Kationenordnung aus Raman-Spektren

Neben der Analyse der vorliegenden (lokalen) Symmetrien können strukturelle Informationen, wie z.B. die Ordnung der Kationen gewonnen werden. Liegen mehrere unterschiedliche Umgebungen im Material vor, stellt das Schwingungsspektrum eine Superposition dieser lokalen Strukturen dar. Im Vergleich zur Röntgenbeugung, die ein gewichtetes Mittel gleichartiger Netzebenenabstände liefert, erhält man mit der Raman-Spektroskopie in erster Näherung eine Superposition aller vorliegenden Umgebungen. Die Raman-Streuung ist besonders empfindlich gegenüber strukturellen Änderungen in der Sauerstoffumgebung, dank dessen großer Polarisierbarkeit, und gegenüber Defekten ohne langreichweitige Periodizität. Hierdurch



**Abbildung 8.7:** Verunreinigungsfreie  $\text{LiCoO}_2$ -Präparation bei  $650^\circ\text{C}$ . Die hohe Intensität der  $E_g$ -Bande ( $483\text{ cm}^{-1}$ ) relativ zur  $A_{1g}$ -Bande ( $593\text{ cm}^{-1}$ ) deutet auf die für die Schichten typische (00 $l$ )-Textur hin. Die Raman-Bande bei  $520\text{ cm}^{-1}$  wurde einer Schwingung des Si(100)-Substrats zugeordnet.

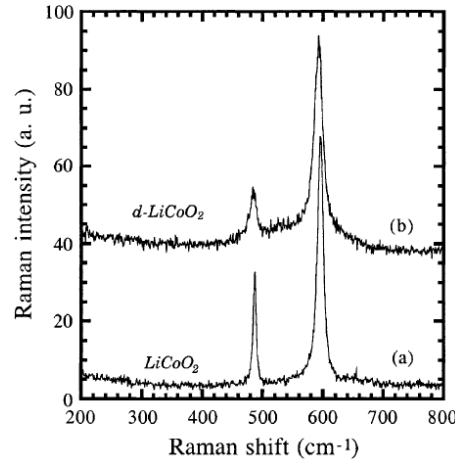
werden exaktere Informationen über kurzreichweitige (lokale) Sauerstoff-Kation-Koordinationen geliefert. Allgemein lässt sich sagen, dass die Frequenzlage und die relativen Intensitäten der Schwingungsbanden empfindlich sind gegenüber der Koordinationsgeometrie und der Oxidationszustände.

Song *et al.* haben unter Anwendung der Mikro-Raman-Spektroskopie eine laserinduzierte Phasenumwandlung von hexagonalen  $\text{LiCoO}_2$  zur einer kubischen lithi-umdefizienten Phase beobachtet [105]. Mit Erhöhung der Laserleistung wurde eine Verbreiterung und die Änderung der relativen Intensitäten beobachtet, sowie das Auftreten weiterer Banden. Dieses Verhalten wurde mit der laserinduzierten Reaktion der  $\text{LiCoO}_2$ -Schicht mit dem Co-Substrat erklärt. Initiiell besaß die HT-Phase die beiden charakteristischen  $E_g$  und  $A_{1g}$  Banden bei  $478\text{ cm}^{-1}$  und  $589\text{ cm}^{-1}$ , sowie zwei schwache Banden bei  $523\text{ cm}^{-1}$  und  $682\text{ cm}^{-1}$ . Letztere gewann unter der Laserwirkung deutlich an Intensität, und wurde einer  $A_{1g}$  Raman-Bande zugeordnet - charakteristisch für die Schwingungen eines Sauerstoffoktaeders in einer kubischen Phase. Die schwache Bande bei ca.  $600\text{ cm}^{-1}$  wurde der  $E_g$ -Mode zugeordnet, und zwei Banden bei  $471\text{ cm}^{-1}$  und  $520\text{ cm}^{-1}$  den  $F_{2g}$ -Moden eines  $[\text{CoO}_6]$ -Oktaeders. Mit gesteigerter Laserleistung wurde neben dem Intensitätszuwachs dieser Banden, eine Verschiebung zu kleineren Wellenzahlen  $W_n$  beobachtet. Von den Autoren wurde auf die Bildung von CoO oder  $\text{Co}_3\text{O}_4$  an der Grenzfläche Schicht-Substrat geschlossen, was zu einer Li-armen, kubischen Spinellphase  $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$  mit Katio-

nenunordnung führen soll.

Julien *et al.* haben Raman-Spektren von geordneten HT- $\text{LiCoO}_2$  und Pulverproben mit ungeordneter Kationenverteilung verglichen (Abb. 8.8) [157]. In beiden System wurden Bandenpositionen von  $485\text{ cm}^{-1}$  und  $595\text{ cm}^{-1}$  angegeben. Die ungeordnete Probe zeigt eine nur schwach ausgeprägte  $E_g$ -Bande und eine Verbreiterung der  $A_{1g}$ -Bande.

In einem idealen Kristall zeigt die Gitterdynamik durch die Periodizität der Struk-



**Abbildung 8.8:** Einfluss der Kationenordnung auf die Raman-Spektren von HT- $\text{LiCoO}_2$  [157].

tur wellenartige Normal-Moden mit unendlicher Ausdehnung. In realen Kristallen hingegen ist die Moden-Korrelationsfunktion endlich, bedingt durch verschiedene Defekte und Dämpfungsmechanismen, aber groß gegenüber der Wellenlänge der Strahlung. Mit dem Verlust der Translationssymmetrie in amorphen Materialien kommt es zur Lokalisierung der Korrelationsfunktion. Moden mit einer Korrelationslänge kleiner  $1/10$  der optischen Wellenlänge (cw Ar-Ion Laser  $\lambda_i = 514.5\text{ nm} \rightarrow L_{crit} \approx 400\text{ Å}$ ) können nicht mit einem einzigen Wellenvektor beschrieben werden und gehorchen nicht der klassischen Moment-Auswahlregel [160], die besagt, dass Streuung bei Frequenzen  $\omega_j$  nur dann auftritt, wenn die Schwingungsmode  $k$  einen Wellenvektor  $\vec{q}_k$  besitzt der identisch dem Streuvektor  $\vec{q}_s$  ist:  $\vec{q}_k = \pm(\vec{q}_i - \vec{q}_s) = 0$  ( $i$ : einfallend,  $s$ : gestreut).

Erklärt werden kann das Auftreten zusätzlicher Banden daher mit dem Zusammenbruch der Moment-Auswahlregel. Zum einen bedingt durch eine (vollständige) Unordnung in einem der Kationenuntergitter (A-/B-Ion), die dazu führt, dass an bestimmten Punkten der Brillouin-Zone Streuung möglich wird.

Ein anderer Ansatz geht davon aus, dass speziell in amorphen Systemen lokal geordnete Bereiche mit einer, jeweils voneinander abweichenden, Symmetrie existieren, die die Raman-Streuung erlaubt. Beide Ansätze schließen sich im System  $\text{LiCoO}_2$  nicht zwingend aus, vielmehr sind Beiträge von beiden Effekten zu erwarten.

Die experimentell beobachtete Verbreiterung von Banden in den Schwingungsspektren und die Abnahme der Schwingungsfrequenzen bei niedrigen Temperaturen kann mit einer unterschiedlichen Kationenanordnung erklärt werden. Diese Effekte sind bekannt für die Ordnung in  $\text{ABO}_3$  Perovskiten [161]. Für  $\text{LiCoO}_2$  und die Lithiumdeinterkalation aus  $\text{LiCoO}_2$  wurde ein vergleichbares Verhalten beobachtet [66, 162]. Die Frequenzverschiebungen in den eigenen Messungen (Abbildung 8.9) können durch geänderte Bindungsabstände und/oder Koordinationen hervorgerufen werden. Der nicht-lineare Verlauf der Frequenzverschiebung der Raman-Banden in Abhängigkeit von der Substrattemperatur ist in Abbildung 8.10 für zwei Gaszusammensetzungen dargestellt. Die Auswertung dieser Raman-Daten erfolgte über eine Anpassung der Banden mit Voigt-Funktionen. Die absolute Intensität der einzelnen Messungen wurde zuvor auf das Niveau des Untergrundes normiert, eine Bestimmung der absoluten Streuintensität ist auf Grund der variablen Optik eines konvokalen Raman-Spektrometers nur schwer möglich ist.

In der Entwicklung der Bandenpositionen können zwei Bereiche unterschieden werden. Bis zu einer Substrattemperatur von  $400^\circ\text{C}$  ist eine deutliche Änderung der Wellenzahlen für die  $E_g$ - sowie  $A_{1g}$ -Banden zu beobachten ( $\Delta W_n = 10\text{--}12\text{ cm}^{-1}$ ). Oberhalb von  $400^\circ\text{C}$  sind die Positionen der Banden nahezu konstant, wobei bei  $600^\circ\text{C}$  eine leichte Abnahme zu verzeichnen ist.

Die Variation der Substrattemperatur während der Sputterdeposition verändert die Wachstumsbedingungen und hat Auswirkungen auf die Kristallinität sowie die Stöchiometrie der dünnen Schichten. Anhand von XPS-Messungen, die in Kapitel 10.1 behandelt werden, konnte gezeigt werden, dass bei konstanter Zusammensetzung des Sputtergases ( $\text{Ar}/\text{O}_2$ -Verhältnis) bei tiefen Temperaturen eher oxidierte und bei höheren Temperaturen reduzierte Schichten erhalten werden. Aus den XPS-Messungen geht ebenfalls hervor, dass sich bis zu Temperaturen um  $300^\circ\text{C}$  Lithiumfremdphasen an der Oberfläche bildeten und auch der  $\text{Co}^{4+}$ -Anteil (Lithiumdefizit) in den  $\text{Co}2p$ -Rumpfniveaus dadurch erhöht wird (Abschnitt 10.1.3). Mit höheren Abscheidetemperaturen erfolgt eine Reduktion des Materials durch einen verringerten Sauerstoffgehalt. Insgesamt zeigen die Schichten in diesen Messungen ein *solid-solution*-artiges Verhalten. Bei Abweichungen von der Stöchiometrie wur-



de hierbei ein konstantes Verhältnis von Li zu O beobachtet, was eine Kopplung dieser Defekte vermuten lässt. Zudem treten Abhängig davon unterschiedliche Oxidationsstufen des Kobalts auf (Co<sup>2+</sup> und Co<sup>4+</sup> neben Co<sup>3+</sup>).

Denkbar ist, dass die beobachtete Raman-Verschiebung durch eine Phasenumwandlung hervorgerufen bzw. durch eine Änderung der Stöchiometrie der Schichten, wie sie in den XPS-Untersuchungen beobachtet wurde (Kapitel 10.1.3). Bei niedrigen Substrattemperaturen kann neben der HT-Phase auch die LT-Modifikation von LiCoO<sub>2</sub> vorliegen. Allerdings sind die Raman-Signatur dieser Phase in den Messungen (siehe Abbildung 8.9) nicht eindeutig nachzuweisen. Für die gesamte Präparationsreihe treten zwei Banden auf (typisch für HT-LiCoO<sub>2</sub>), die bei niedrigen Temperaturen verbreitert sind. Anhand der Referenz Spektren für die LT-Phase in Abbildungen 8.5 und 8.6 ist aber zu erkennen, dass die zusätzlichen Komponenten dieser Phase im Vergleich zu HT-LiCoO<sub>2</sub> bei kleineren Wellenzahlen auftreten. Es ist daher denkbar, dass ähnlich wie in den Messungen von Kang *et al.* (Abbildung 8.5) die Doppelstruktur der beiden Banden nicht aufgelöst ist. Möglicherweise findet mit der Erhöhung der Substrattemperatur daher ein dennoch ein graduel-ler Übergang der LT-Phase bzw. einer LT/HT-Mischphase in die HT-Modifikation statt. Hinweise auf das Vorliegen der LT-Modifikation bei Temperaturen um 300 °C wurde aus XRD-Messungen erhalten (Abschnitt 8.1), bei höheren Temperaturen tritt diese Phase nicht mehr auf.

Im zweiten Temperaturbereich oberhalb von 400 °C ist die Position der Raman-Banden nahezu konstant. Die geringe Halbwertsbreite der Banden sowie Wellenzahlen von etwa 485 cm<sup>-1</sup> für E<sub>g</sub>- und 495 cm<sup>-1</sup> für A<sub>1g</sub>-Bande lassen auf die HT-Phase schließen. Bei 600 °C sind etwas niedrigere Wellenzahlen zu beobachten, möglicherweise bedingt durch die Reduktion des Materials (Sauerstofffehlstellen), die abhängig vom Sauerstoffpartialdruck auch zur Bildung von Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> führen kann (Abschnitt 8.2.3).

Diese Raman-Untersuchung deutet zusammen mit den Ergebnissen aus der XRD- und XPS-Analyse auf Phasenumwandlungen hin, die über den gesamten Temperaturbereich stattfinden und Auswirkungen auf die Position der Raman-Banden haben. Die Phononenfrequenzen der CoO<sub>6</sub>-Oktaeder können aus  $\nu \propto \sqrt{\frac{k}{\mu}}$ , mit k der Kraftkonstante und  $\mu$  der reduzierten Masse erhalten werden. Mit der Phasenumwandlung und dem variierten Oxidationsgrad der Schichten bzw. der Schichtstöchiometrie ist sowohl eine Änderung der Bindungsabstände bzw. Bindungsstärke und damit der Kraftkonstante, als auch der reduzierten Masse der beteiligten Co- und

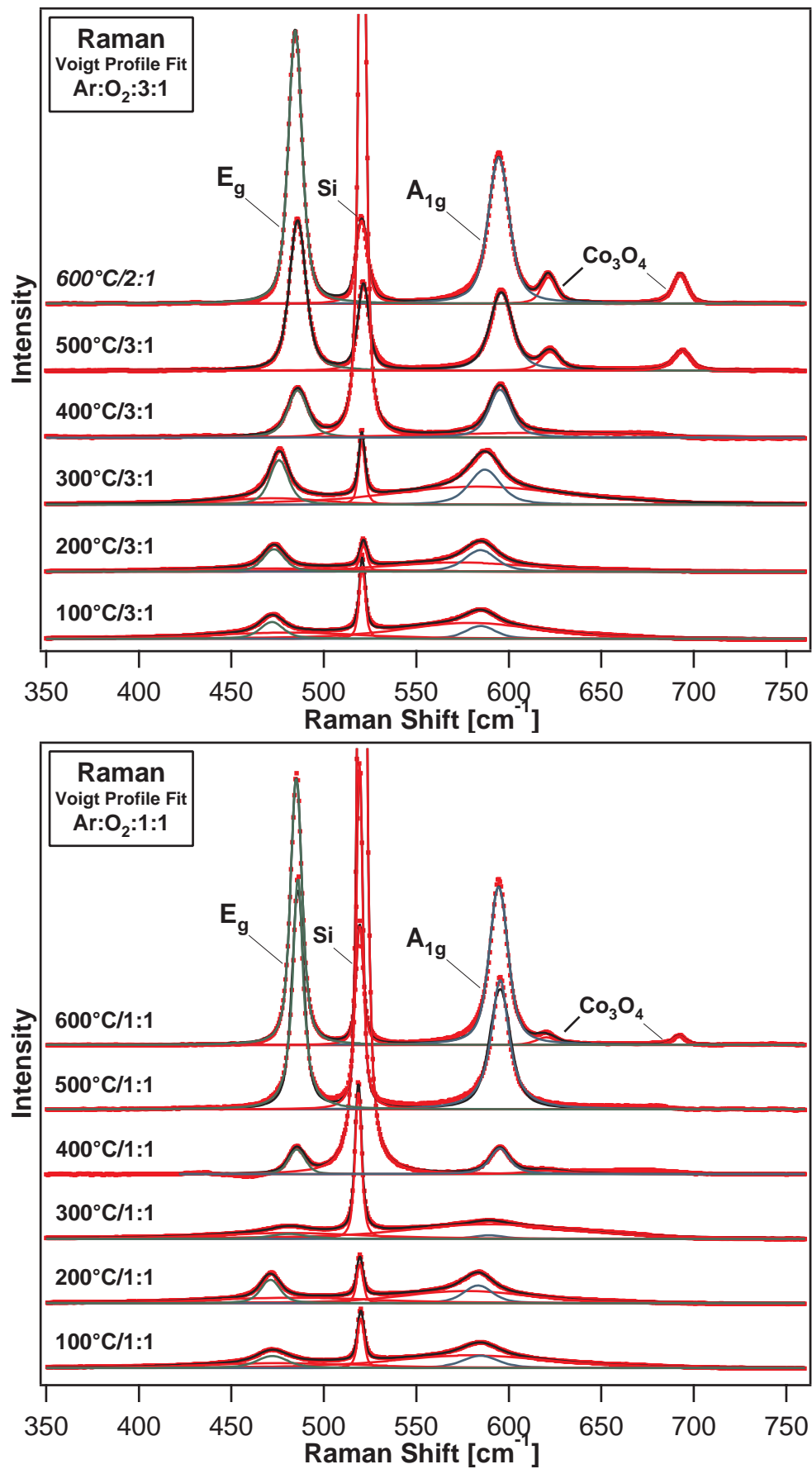
O-Ionen zu erwarten. Bei niedrigen Temperaturen führt die Unordnung des Systems durch die geringe Kristallinität und die damit korrelierte Kationenunordnung (Fehlbesetzung von Li-Gitterplätzen (3b) durch Co-Ionen (3a) und umgekehrt) neben der kleineren Raman-Verschiebung (*softening*) zudem zu einer Verbreiterung der Raman-Banden. Bei höheren Temperaturen ab 400 °C liegt vor allem HT-LiCoO<sub>2</sub> vor, das aber sich allerdings bei zu niedrigen Sauerstoffgehalt im Prozessgas zu Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> zersetzen kann.

Mit der Unordnung im Kationensubgitter (siehe Kapitel 5.1.3) bei niedrigen Präparationstemperaturen kommt es zur Aufhebung der Translationssymmetrie des Systems. Kobalt kann im Falle einer Kationenunordnung 3b Plätze in den Lithiumlagen einnehmen. Auch ist eine zufällige Besetzung der Kobaltplätze (3a) (Leerstellen) denkbar. Weitere Ursachen für eine strukturelle Unordnung können Gitterverzerrungen um die Kationen innerhalb der CoO<sub>2</sub>-Lagen sein, beispielsweise durch vorliegende O-Fehlstellen. Zudem existieren abhängig vom Lithiumgehalt formal Co<sup>4+</sup>-Ionen neben Co<sup>3+</sup> auf 3a Plätzen. Mit der resultierenden Erniedrigung der Symmetrie wird ein Zusammenbruch der Auswahlregeln erwartet, was das Auftreten von verbreiterten Banden und zusätzlichen schwachen Moden erklären kann, etwa durch die Aufspaltung zuvor entarteter Schwingungszustände. Auch sind bei dem Verlust des Inversionszentrums IR- und Raman-Moden nicht mehr zwingend komplementär. Die strukturelle Unordnung verleiht einer schichtartigen Struktur einen stärkeren 3D-Charakter, der zu einer modifizierten Spinellstruktur führen kann.

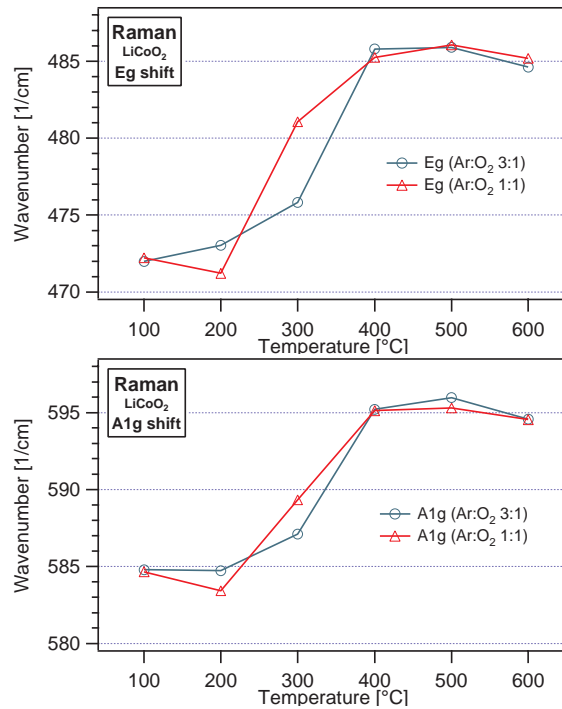
In den hier aufgeführten Abscheidungen ist wie bereits erwähnt vor allem bei niedrigen Temperaturen eine deutliche Abweichung von der Stöchiometrie (XPS) beobachtet worden. Auch weist das Material nur einen geringen Grad der Kristallinität auf. Die XRD-Messungen zeigen hier erst ab ca. 300 °C Reflexe. Die aus den Raman-Daten extrahierte Entwicklung der Kristallinität ist in Abbildung 8.11 dargestellt. Als kristalline Anteile wurden in der Anpassung die klar ausgeprägten Raman-Banden angesehen, während der breite Untergrund bei niedrigen Präparationstemperaturen amorphen Bereichen zugerechnet wurden. Insgesamt muss aber bei dem Vergleich der Intensitäten verschiedener Phasen beachtet werden, dass diese eine unterschiedliche Streueffizienz besitzen können. Die Raman-Streueffizienz hängt mit den elektronischen Eigenschaften des Materials zusammen<sup>5</sup>. Bei LiCoO<sub>2</sub>

---

<sup>5</sup>Ein Anstieg der Leitfähigkeit, d.h. eine erhöhte Ladungsträgerkonzentration, steigert 1. die Polarisierbarkeit und 2. das Reflektionsvermögen. Elektronen werden zu Schwingungen angeregt und wirken daher selbst als Hertzsche Dipole, wodurch ein Gegenfeld erzeugt wird, das das



**Abbildung 8.9:** Raman-Spektren von bei verschiedenen Temperaturen auf Si(100)-Wafers abgeschiedenen  $\text{LiCoO}_2$ -Schichten. Es sind zwei Messreihen für Präparationen mit einem unterschiedlichen Ar:O<sub>2</sub>-Verhältnis im Prozessgas von 3:1 und 1:1 dargestellt.



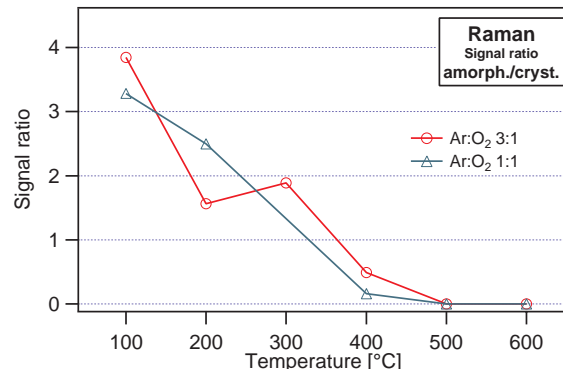
**Abbildung 8.10:** Abhängig von den Präparationsbedingungen wurde eine Verschiebung der Bandenpositionen beobachtet. Die Lage ändert sich für Substrattemperaturen zwischen 100–600 °C um etwa 10–12 Wellenzahlen

kommt es durch den Metall-Isolator-Übergang zu einer sprunghaften Änderung der Konzentration freier Ladungsträger. Auch für die Verunreinigung  $\text{Co}_3\text{O}_4$  ist daher ebenfalls eine abweichende Streufähigkeit zu erwarten.

Der Einfluss der Kationenordnung bzw. der Kristallinität auf die Batterieperformance wurde von Julien *et al.* untersucht [157]. Anhand der elektrochemischen Eigenschaften von, bei verschiedenen Temperaturen präparierten PLD-Schichten, wurde gefolgert, dass die Zellspannung von der strukturellen Anordnung in der Schicht abhängt, die wiederum vor allem durch die Substrattemperatur beeinflusst wird.

---

erzeugende Feld aus dem Festkörper drängt. Die optische Eindringtiefe (*optical skin depth*) vermindert sich durch die effektive Absorption, und als Folge kann eine starke elastische Reflexion beobachtet werden (Metalle). Mit der Eindringtiefe vermindert sich das Anregungsvolumen, und damit die gestreute Raman-Intensität, die gegeben ist durch  $I_{RS} \propto \Omega \cdot \sigma_{RS}$  ( $\Omega$ : Volumen, Wirkungsquerschnitt:  $\sigma_{RS}$ ).



**Abbildung 8.11:** Die Entwicklung der Kristallinität kann anhand des Verhältnisses der Streubeiträge der eher amorphen bzw. kristallinen Anteile in den Spektren verfolgt werden.

### 8.2.3 Verunreinigungsphase $\text{Co}_3\text{O}_4$

Bei der Analyse der unter unterschiedlichen Bedingungen durchgeführten Präparationen wurde in den Raman-Spektren neben  $\text{LiCoO}_2$  die Verunreinigungsphase  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nachgewiesen. Die Bildung dieser Phase, d.h. die Formierung von  $\text{Co}^{3+}$  und  $\text{Co}^{2+}$ , wird durch einen zu geringen Sauerstoffpartialdruck  $p(\text{O}_2)$  im Verhältnis zur Substrattemperatur begünstigt. Es hat sich gezeigt das insbesondere bei hohen Temperaturen eine Anpassung des absoluten  $p(\text{O}_2)$  an die jeweilige Temperatur nötig ist, um diese Reaktion zu vermeiden (siehe Tabelle 8.2.3).

Perkins *et al.* haben ebenfalls mit Hilfe der Raman-Spektroskopie die Verunreinigungsphase  $\text{Co}_3\text{O}_4$  bei der PLD Abscheidung von  $\text{LiCoO}_2$  und  $\text{LiCo}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{O}_2$  identifizieren können [97]. Der Anteil dieser Fremdphase verringerte sich mit steigender Substrattemperatur von 300–700 °C und steigendem Sauerstoffpartialdruck ( $50 < p(\text{O}_2) < 300$  mTorr). Allerdings wurde für eine konstante Substrattemperatur von 400 °C festgestellt, dass der  $\text{Co}_3\text{O}_4$ -Anteil scheinbar mit erhöhtem  $p(\text{O}_2) > 1000$  mTorr zunimmt. Als Erklärung wurde hier die Änderung der intrinsischen Streueffizienz angeführt.

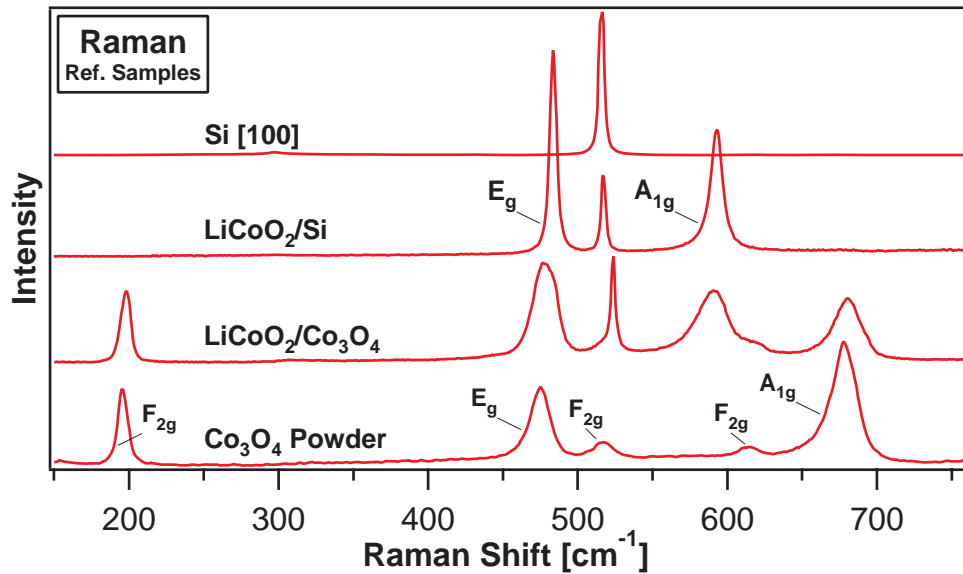
Liao *et al.* haben bei der bei der Rf-Magnetron-Abscheidung von  $\text{LiCoO}_2$  ebenfalls das Auftreten der Fremdphase  $\text{Co}_3\text{O}_4$  in Raman Spektren beobachtet [99]. Schichten die bei 250 °C abgeschieden wurden unter einem Sauerstoffpartialdruck von 5–10 mTorr, konnten durch einen Temperschnitt bei 500–700 °C in einphasiges HT- $\text{LiCoO}_2$  überführt werden. Die zugehörigen Schwingungsbanden  $E_g$  und  $A_{1g}$  der *as-grown* Filme wurden bei  $468\text{ cm}^{-1}$  und  $582\text{ cm}^{-1}$  beobachtet, die der getem-

**Tabelle 8.3:** Der relative Phasenanteil der  $\text{Co}_3\text{O}_4$ -Verunreinigung kann durch Anpassung des Sauerstoffpartialdrucks im Prozessgas minimiert werden. Das hier gezeigte spektrale Intensitätsverhältnis gibt allerdings nicht die absoluten Phasenanteile an, auf Grund der vermutlich unterschiedlichen, aber nicht bekannten Streueffizienzen.

T [°C]	Ar:O <sub>2</sub>	I( $\text{Co}_3\text{O}_4$ )/I( $\text{LiCoO}_2$ )
500	3:1	17%
600	2:1	12%
600	1:1	<5%

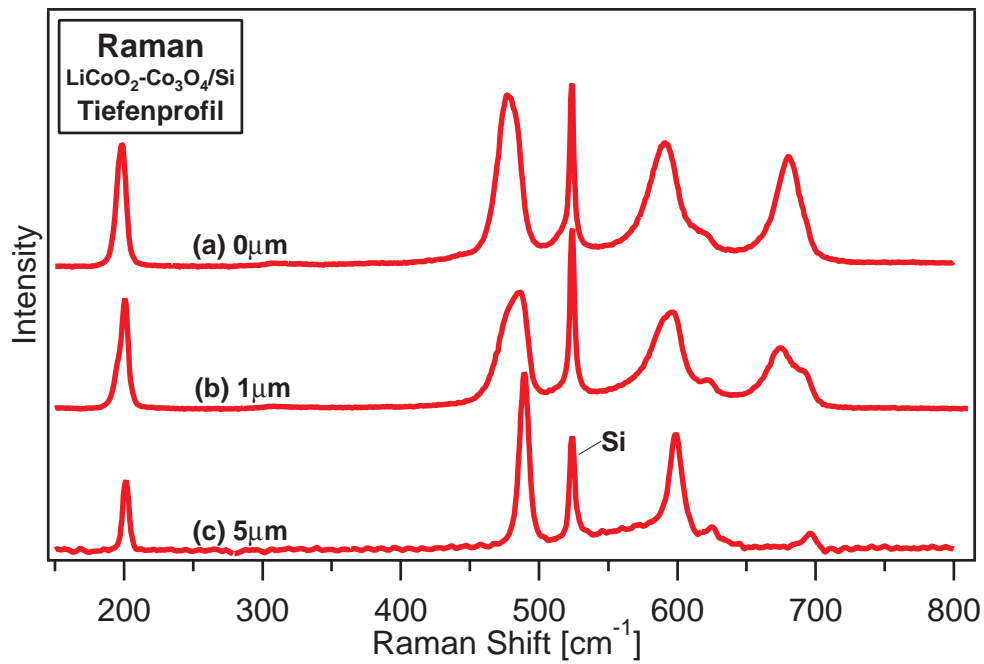
perten Proben bei  $487\text{ cm}^{-1}$  und  $597\text{ cm}^{-1}$ . Für abweichende Partialdrücke würde zusätzlich  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nachgewiesen, das anhand der Raman-Banden bei  $487\text{ cm}^{-1}$  und  $597\text{ cm}^{-1}$  identifiziert wurde [97]. Die Bildung von  $\text{Co}_3\text{O}_4$  kann für niedrige Partialdrücke auf ein zu geringes Sauerstoffangebot zurückgeführt werden. Das Auftreten von  $\text{Co}_3\text{O}_4$  bei hohen  $p(\text{O}_2)$  ist mitunter durch eine vorliegende Lithiumdefizienz in den Schichten bedingt. Denkbar ist, dass im Plasma formierte Sauerstoffionen auf das Substrat beschleunigt werden und dort bevorzugt, auf Grund der geringen Masse, Lithiumatome aus der Oberfläche heraussputtern. Das von Kang *et al.* aufgenommene Raman-Spektrum einer  $\text{Co}_3\text{O}_4$ -Schicht lieferte Banden bei  $480\text{ cm}^{-1}$ ,  $520\text{ cm}^{-1}$ ,  $618\text{ cm}^{-1}$  und  $688\text{ cm}^{-1}$  [158]. Die Zuordnung der Banden erfolge mit Hilfe polarisationsabhängiger Messungen an  $\text{Co}_3\text{O}_4$ -Pulver durch Hadjiev *et al.* [163]. So entstammen die Banden bei  $194.4\text{ cm}^{-1}$ ,  $521.6\text{ cm}^{-1}$  und  $618.4\text{ cm}^{-1}$  den  $F_{2g}$ -Moden, die bei  $482.4\text{ cm}^{-1}$  und  $691.0\text{ cm}^{-1}$  den Moden  $E_g$  und  $A_{1g}$ . Die irreduziblen Darstellungen der Faktorgruppe  $O_h$  sind Gleichung 8.6 auf Seite 103 zu entnehmen. Eine Übersicht der über die spektralen Komponenten ist in Abbildung 8.12 gegeben. Aufgeführt sind Referenzmessungen eines Si(100)-Substrates und einer  $\text{Co}_3\text{O}_4$ -Pulverprobe sowie Messungen einer verunreinigungsfreien HT- $\text{LiCoO}_2$ -Schicht und einer  $\text{LiCoO}_2$ -Präparation mit hohem  $\text{Co}_3\text{O}_4$ -Anteil. Über einen Vergleich dieser Messungen die nicht von HT- $\text{LiCoO}_2$  stammenden Banden  $\text{Co}_3\text{O}_4$ -Verunreinigungen zugeordnet werden bzw. einer Si-Bande des Substrates.

Mittels des konvokalen Raman-Spektrometers konnten auch tiefenaufgelöste Messungen durchgeführt werden (Abbildung 8.13). Aus den Spektren einer kontaminationsreichen Präparation geht hervor, dass die  $\text{Co}_3\text{O}_4$ -Phase vor allem an der Oberfläche vorliegt. Typischerweise fällt die Intensität bei Verwendung eines 100x-Objektivs  $0.7\mu\text{m}$  außerhalb des Fokuspunktes um ungefähr 50% ab und geht bei einem z-Abstand von  $5\mu\text{m}$  gegen Null. Bei einer Schichtdicke von  $2\mu\text{m}$  wurden da-



**Abbildung 8.12:** Referenzmessungen von einer verunreinigungsfreien HT- $\text{LiCoO}_2$ -Schicht, einer  $\text{Co}_3\text{O}_4$ -Pulverprobe, dem Si(100)-Substrat, sowie einer stark mit  $\text{Co}_3\text{O}_4$  kontaminierten  $\text{LiCoO}_2$ -Präparation.

her auf  $0\mu\text{m}$ ,  $-1\mu\text{m}$  und  $-5\mu\text{m}$  relativ zur Oberfläche fokussiert. Für den Fokuspunkt von  $-5\mu\text{m}$  wurde kein Signal mehr vom oberflächennahen Bereich detektiert. Dieses Spektrum zeigt im Wesentlichen die Banden des HT- $\text{LiCoO}_2$ . Hingegen wird bei  $0\mu\text{m}$  und  $-1\mu\text{m}$  eine Überlagerung der Signale von  $\text{Co}_3\text{O}_4$  und  $\text{LiCoO}_2$  beobachtet. Wie in Abbildung 8.7 dargestellt, wurde die Raman-Bande bei etwa  $520\text{ cm}^{-1}$  dem Si(100)-Substrat zugeordnet (Vergleiche auch 8.12). Anzumerken ist an dieser Stelle, dass im Bereich dieser Wellenzahlen allerdings auch die Schwingungsbande von  $\text{Li}_2\text{O}$  liegt, das auch als Verunreinigungsphase in Betracht gezogen werden muss. Von Choi *et al.* wurde eine Wellenzahl von  $527\text{ cm}^{-1}$  für die Li–O-Streckschwingung in  $\text{Li}_2\text{O}$  berichtet [164]. In XPS-Messungen (Kapitel 10.0.2) wurde diese Phase zwar nachgewiesen, jedoch waren die relativen, an der Oberfläche vorliegenden Anteile in dieser Präparationsserie vergleichsweise gering und in Raman-Analysen mit höherer Empfindlichkeit gegenüber dem Volumenmaterial zu vernachlässigen. Die hohe Intensität der Raman-Bande sowie die geringe Halbwertsbreite lässt darauf schließen, dass diese Bande fast ausschließlich durch das Si-Substrat hervorgerufen wird.



**Abbildung 8.13:** Die  $\text{Co}_3\text{O}_4$ -Kontamination scheint an der Oberfläche der Schichten vorzuliegen. In den aufgeführten Spektren einer  $2\mu\text{m}$  dicken Schicht wurde der nominelle Fokuspunkt auf (a)  $0\mu\text{m}$  (Oberfläche), (b)  $1\mu\text{m}$  und (c)  $5\mu\text{m}$  eingestellt.



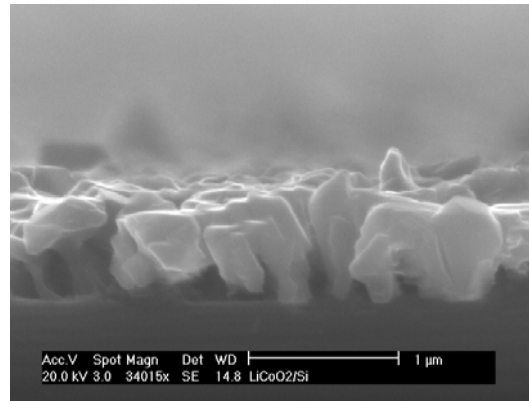


## 9 Weitere Charakterisierung

### 9.1 Rasterelektronenmikroskopische Analyse dünner LiCoO<sub>2</sub>-Schichten

Bei der Rf-Magnetron-Kathodenzerstäubung stehen eine Reihe von Parametern zur Verfügung, die das Schichtwachstum merklich beeinflussen können (Abschnitt 7.3.1). Die Analyse der Morphologie gesputterter LiCoO<sub>2</sub>-Dünnschichtkathoden erhaltenen mittels hochauflösender Rasterelektronenmikroskopie hat gezeigt, dass vor allem bei der Variation der Substrattemperatur und Depositionsrates deutliche Unterschiede in der Mikrostruktur der Schichten auftreten. In Abbildung 9.1 und 9.2 sind elektronenmikroskopische Aufnahmen von Schichtoberflächen aufgeführt. Bei der Präparation wurden Substrattemperaturen von 400, 500 und 600 °C gewählt. Für diesen Temperaturbereich konnten mit XRD und Raman-Untersuchungen kristalline Schichten nachgewiesen werden (Kapitel 8). Die hier gezeigten LiCoO<sub>2</sub>-Schichten wurden auf Si-Substraten abgeschieden und besaßen alle eine (003)-Vorzugsorientierung. Die Wachstumsrate  $R$  [ $\frac{nm}{min}$ ] dieser Präparationsserie wurde durch Anpassung der eingekoppelten Rf-Leistung ( $R \propto P$ ) und den Substrat-Target-Abstand ( $R \propto d_{S-T}^2$ ) eingestellt. Die Bestimmung der Aufwachsrates erfolgte über die Schichtdicke einiger Proben unter Berücksichtigung der Depositionsdauer. Die Schichtdicke konnte aus dem Querschnitt der Schicht im HRSEM erhalten werden (Abbildung 9.1). Da bei der Präparation teilweise mit unterschiedlichen Ar/O<sub>2</sub>-Mischungsverhältnissen (2:1–1:2) gearbeitet wurde, traten leichte Variationen der Abscheiderate auf (siehe Abbildung 7.7 auf Seite 91). Aus diesem Grund stellen die gemittelten Raten, die in Abbildung 9.2 gegeben sind, lediglich eine Tendenz dar.

Ein Vergleich der HRSEM-Aufnahmen zeigt deutliche Unterschiede in der Korngröße und Korndichte in Abhängigkeit der Parameter. Bei niedrigen Temperaturen (400 °C) liegen die statistisch ermittelten Korngrößen im Bereich von 100–150 nm, wobei eine erhöhte Abscheiderate zu kleineren Körnern führt. Entsprechend wurden

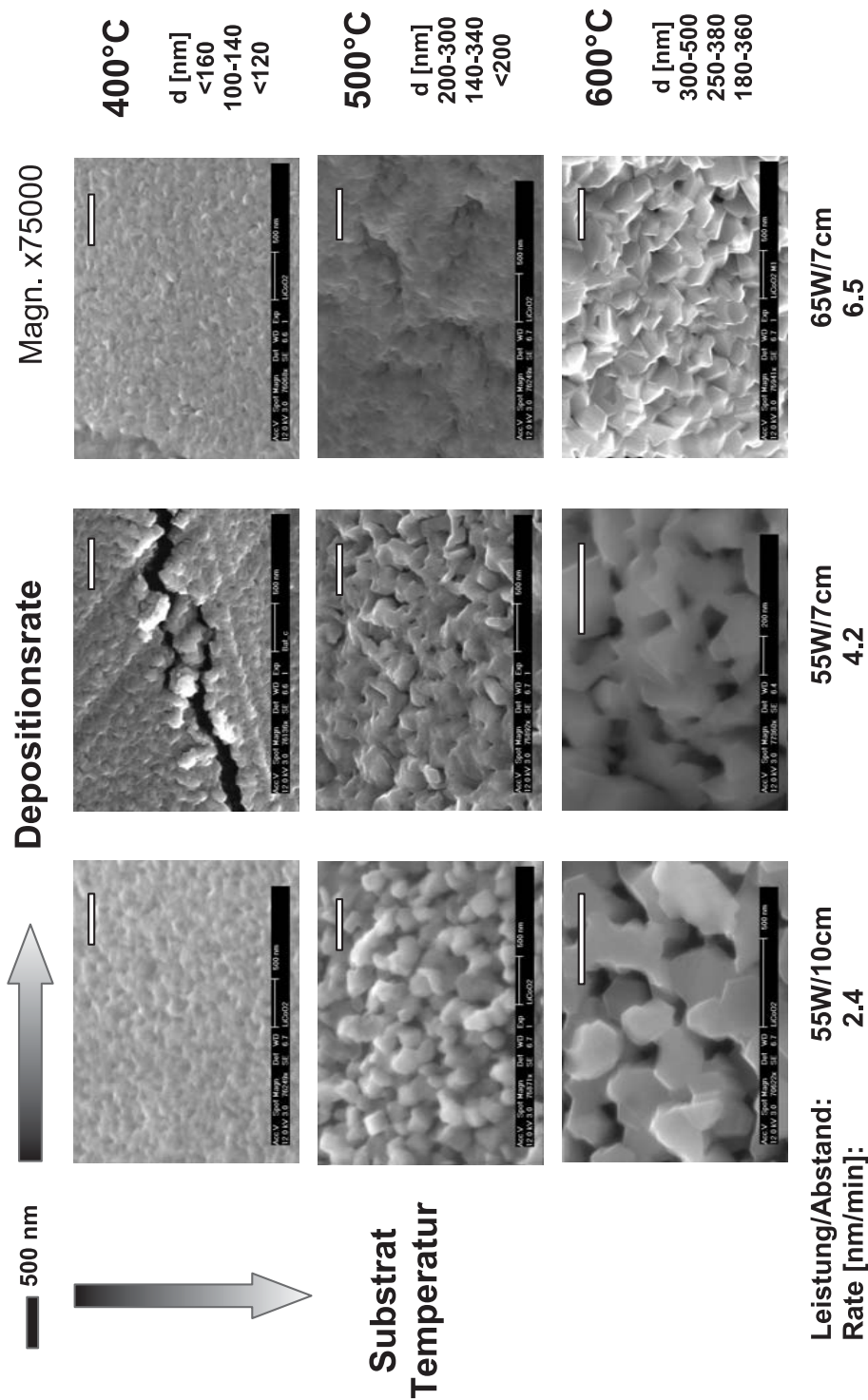


**Abbildung 9.1:** Querschnitt einer  $\text{LiCoO}_2$ -Schicht die auf einem Si-Wafer abgeschieden wurde.

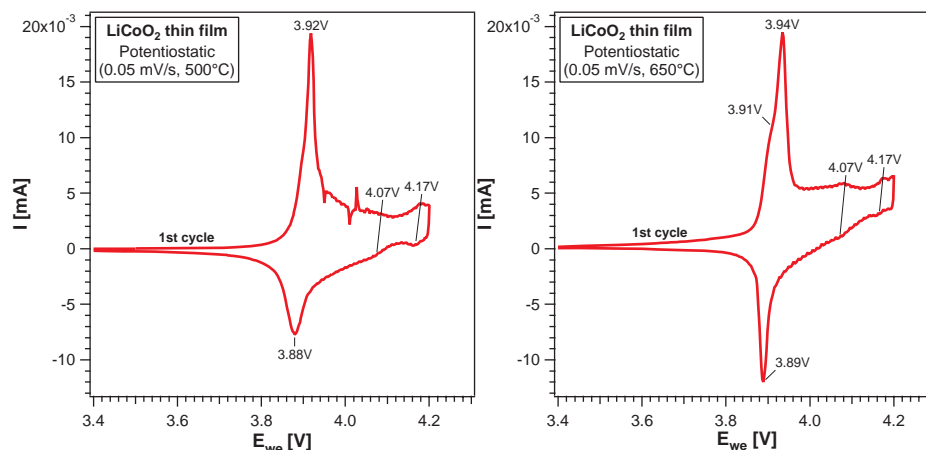
Korngrößen von 150–350 nm bei 500 °C und 200–500 nm bei 600 °C erhalten. Generell ist also eine Zunahme der Korngröße mit steigender Substrattemperatur und abnehmender Depositionsrate zu beobachten. Offensichtlich werden unter diesen Bedingungen Oberflächendifusionsprozesse begünstigt. Mit der steigenden mittleren Korngröße und der geringeren Korndichte nimmt dadurch auch die Porosität der Schichten zu. Infolge einer längeren Wärmebehandlung können Diffusionsprozesse induziert werden, die zu einer Kornvergrößerung führen. Das Kornwachstum findet auf Kosten kleinerer Körner statt, die während des Prozesses aufgelöst werden und das resultierende Material an größeren Körnern angelagert wird. Erklärt wird dies mit der Minimierung der freien Grenzflächenenergie des Systems (Oswald-Reifung).

Entscheidend für das Diffusionsvermögen während der Magnetron-Sputterdeposition ist daher das Verhältnis aus Temperatur zu Rate. Steigt dieser Wert, so erhöht sich auch die kritische Keimgröße für ein wachstumsfähiges Korn.

Wie auch schon in den vorangegangenen Kapiteln gezeigt werden konnte, ist mit der Rf-Magnetron-Kathodenzerstäubung prinzipiell eine gezielte Einstellung der Schichteigenschaften möglich. Die Auswirkungen der unterschiedlichen Schichtmorphologien auf das elektrochemische Verhalten der Kathoden konnte im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht untersucht werden. Ein Einfluss von insbesondere der Korngrößenverteilung und Porosität der Proben ist aber zu erwarten, da beide Größen Auswirkungen auf die Interkalationskinetik und die Stabilität der Kathode besitzen. In der Literatur existieren diesbezüglich jedoch keine systematischen Studien für  $\text{LiMO}_2$ -Dünnschichtbatterien.



**Abbildung 9.2:** Für die Charakterisierung der Oberflächenmorphologie dünner LiCoO<sub>2</sub>-Schichten wurde hochauflösende Rasterelektronenmikroskopie (HRSEM) eingesetzt. Die Ausbildung der Mikrostruktur hängt im Wesentlichen von der Depositionsrate und der Substrattemperatur ab. Die variierten Parameter sind der Abbildung zu entnehmen.



**Abbildung 9.3:** Lade- und Entladekurven von  $\text{LiCoO}_2$ -Dünnschichtkathoden mit den typischen Oxidations- und Reduktionspeaks bei etwa 3.9 V. Die I/V-Messung zeigen eine geringe Polarisierung von 40 mV. Charakteristisch für die schichtartig aufgebaute HT-Modifikation sind die schwachen Strommaxima bei 4.07 V und 4.17 V. Die Schichten wurden bei 500 und 650 °C auf Stahl-Substraten präpariert.

## 9.2 Elektrochemische Untersuchung der $\text{LiCoO}_2$ -Schichten

Die elektrochemische Aktivität der mittels Rf-Magnetron-Kathodenzerstäubung hergestellten  $\text{LiCoO}_2$ -Kathodenschichten wurde mit Strom-Spannungs-Messungen (I/V-Messungen) untersucht. Hierzu wurde die Probe in eine sogenannte „Swagelok-Zelle“ integriert, deren Aufbau in Abschnitt 7.3.6 auf Seite 93 geschildert ist. Als Flüssigelektrolyt diente  $\text{LiPF}_6$  in einer Lösung aus EC/DMC (LP30, Merck) und als Anode eine Folie metallischen Lithiums. Die I/V-Kennlinien wurden im reversiblen Spannungsbereich von 3.5–4.2 V vs.  $\text{Li/Li}^+$  aufgenommen, was einer ausgelagerten Lithium-Menge von etwa  $x = 0.5$  in  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  entspricht. In diesem Bereich besitzt die HT-Phase eine Kapazität von  $140 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$  [27, 29]. Der Ablauf der Interkalationsreaktion von  $\text{LiCoO}_2$  und die damit verbundenen strukturellen Änderungen wurden bereits eingehend in Kapitel 3.3.1 beschrieben.

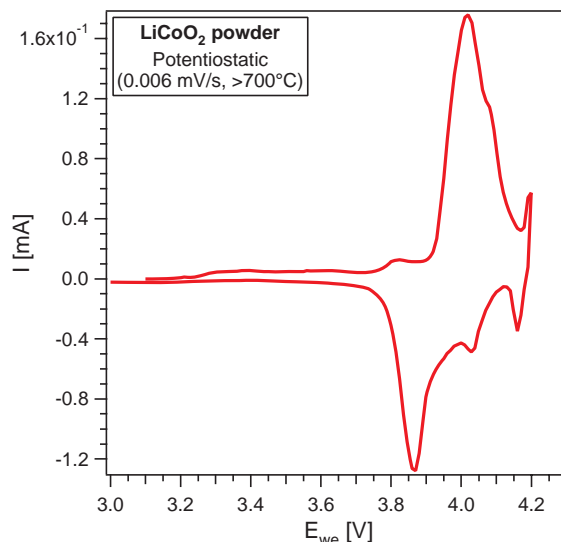
Für die elektrochemischen Experimente wurden  $\text{LiCoO}_2$ -Schichten auf Stahl-Folien abgeschieden. Schichten auf Si-Substraten konnten in Swagelok-Zellen (Abschnitt 7.3.6) nicht untersucht werden, da in dieser Anordnung der elektrische Kontakt zwischen der Si-Wafer-Rückseite und der Al-Elektrode (*Current-Collector*) nicht ausreichend gegeben war. In einem alternativen Zellaufbau, in dem die Schichten mit einem Stahlrahmen über die Frontseite fixiert wurden, konnte ein mit Stahl-

substraten vergleichbares Verhalten beobachtet werden. Dieser Zellaufbau stand jedoch erst nach Beendigung des präparativen Teils dieser Arbeit zur Verfügung und wurde nur für diesen Test verwendet.

In Abbildung 9.3 sind Voltammogramme des ersten Lade-/Entladezyklus von Dünnschichtproben dargestellt, die bei unterschiedlichen Temperaturen präpariert wurden. Gemessen wurden diese Kurven mit einer Schrittweite („Scan-Rate“) von  $0.05 \frac{\text{mV}}{\text{s}}$ , d.h. das Potential wurde ausgehend von 3.5 V alle sechs Sekunden um 0.3 mV erhöht. Die Präparation bei 500 °C führt zu einer typischen I/V-Kennlinie des HT-LiCoO<sub>2</sub>. Das Strommaximum der Hauptoxidiationsreaktion (Deinterkalation) liegt in diesem Fall bei 3.92 V. Wird der Prozess nach erfolgtem Laden der Batterie umgekehrt (4.2 V), ist die Reduktion (Reinterkalation) bei 3.88 V zu beobachten. Die Potentiale der Hauptreaktionen von HT-LiCoO<sub>2</sub>-Pulvern liegen bei  $E_{WE}^{Ox}$  3.9 V und  $E_{WE}^{Red}$  3.7 V [28, 54]. Im Falle der LT-Modifikation wären diese nach Garcia *et al.* bei niedrigeren Potentialen von  $E_{WE}^{Ox}$  = 3.75 V und  $E_{WE}^{Red}$  = 3.45 V zu erwarten [28], bzw. nach Gummov *et al.* bei 4.1 V und 3.2 V [39]. Zuletzt genannte Autoren verwendeten jedoch eine höhere „Scan-Rate“ bei den potentiostatischen Messungen, was zu einer stärkeren Polarisierung führt. Geringe Verunreinigungen durch die LT-Modifikation konnten bei dünnen Schichten ( $\leq 200\text{nm}$ ) - gleichbedeutend mit kurzen Depositionsdauern - beobachtet werden (Abbildung 9.6). Die Tatsache, dass die LT-Phase bei höherer Depositionsdauer nicht mehr auftritt, deutet auf eine kinetisch gehemmte LT-HT-Umwandlung hin.

Bei Spannungen oberhalb von 4.0 V sind in den aufgeführten I/V-Kennlinien zwei schwache Peaks zu erkennen, die von Reimers und Dahn mit einem Ordnungs-Unordnungsübergang interpretiert wurden [54]. Das Auftreten dieser Strommaxima bei 4.07 V und 4.17 V ist wiederum ein Indiz für die geordnete Schichtstruktur der HT-Modifikation von LiCoO<sub>2</sub>.

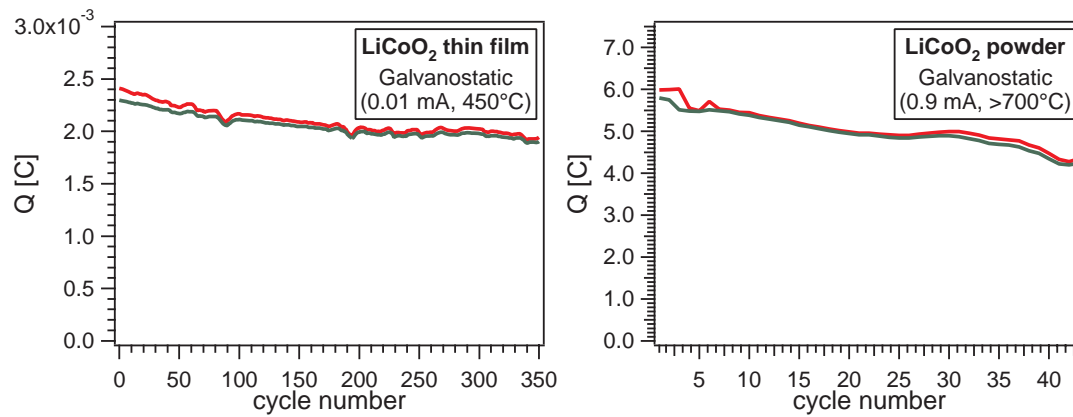
Generell wurde für die LT-Phase auch eine größere Potentialdifferenz von deutlich über 200 mV zwischen Oxidations- und Reduktionsreaktion berichtet [28, 39]. Die Potentialdifferenz zwischen De- und Reinterkalation von 40–50 mV, die hier beim ersten Lade-/Entladeschritt beobachtet wurde, ist selbst für das vorliegende HT-LiCoO<sub>2</sub> sehr gering. Prinzipiell deutet dieser Wert auf eine gute Reversibilität des Prozesses hin. Eine höhere Polarisierung, d.h. Separation von Oxidations- und Reduktionsreaktion, ist ein Anzeichen für kinetische Barrieren beim Transport der Li-Ionen (z.B. durch Erhöhung der Scan-Rate). Beispielsweise zeigen HT-Pulverproben in der Regel eine größere Separation im Bereich von 200 mV (Verglei-



**Abbildung 9.4:** Abgebildet ist die I/V-Kennlinie einer  $\text{LiCoO}_2$ -Pulverprobe, die bei hohen Temperaturen synthetisiert wurde ( $>700^\circ\text{C}$ ). Das Pulver wurde für eine bessere Vergleichbarkeit mit den Dünnschichtkathoden ohne „Additive“ verwendet.

che Abbildungen 9.4 und 3.4 auf Seite 29). Trotz der geringen Polarisaton scheint die Wiedereinlagerung von Lithium in die Dünnschichtproben nicht vollständig reversibel abzulaufen. Die I/V-Kennlinien der Schichten zeigen deutliche Anzeichen einer Degradation (Abbildung 9.8). Der größte Unterschied trat hierbei bereits nach der ersten Reinterkalation auf. Die Lade-/Entladeströme verringern sich drastisch und die Polarisaton zwischen Oxidations- und Reduktionsmaxima steigt an. Die im ersten Zyklus scharf ausgeprägten Strommaxima verbreiterten sich zudem in den Folgenden deutlich.

Ein Vergleich dieser Kennlinie mit der einer bei  $650^\circ\text{C}$  präparierten Probe zeigt ein ähnliches Verhalten. Der Hauptpeak der Oxidation tritt bei  $3.94\text{ V}$  auf und die Wiedereinlagerung findet sich bei  $3.89\text{ V}$ . Allerdings konnte durch die höhere Temperatur die Reversibilität bei der ersten Reinterkalation erhöht werden. Der Reduktionspeak ist schärfer ausgeprägt und das Strommaximum liegt bei höheren Werten. Dagegen besitzt der Reduktionspeak, der bei  $500^\circ\text{C}$  abgeschiedenen Schicht, eine geringere Intensität und weist bereits eine höhere Halbwertsbreite auf. Zudem tritt während der Lithium-Auslagerung neben der Hauptoxidation ( $3.94\text{ V}$ ) ein weiterer Prozess auf, der sich als Schulterkomponente ( $3.91\text{ V}$ ) äußert. Die Ursache hierfür ist allerdings unklar. Es kann lokal eine abweichende Zusammensetzung vorliegen, die



**Abbildung 9.5:** Entwicklung der ein- und ausgelagerten Ladungsmenge  $Q$  in Abhängigkeit der Zyklenanzahl. Der Verlauf wurde aus galvanostatischen Messungen erhalten, die mit Strömen von 0.9 mA für das  $\text{LiCoO}_2$ -Pulver bzw. 0.01 mA für die Dünnschichtprobe aufgenommen wurden.

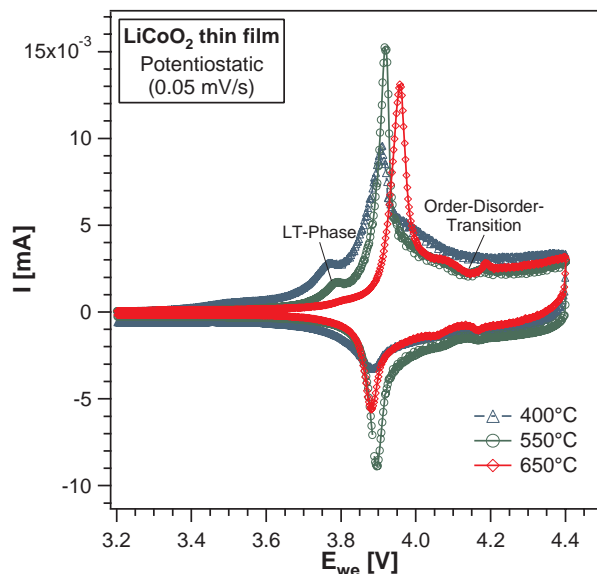
andere elektrochemische Eigenschaften besitzt. Möglicherweise begründet sich dieses Verhalten mit dem Verlust von Sauerstoff bei diesen Temperaturen. Hinweise auf sauerstoffdefiziente Phasen an der Oberfläche liefern Raman- und XPS-Messungen, die in den Kapiteln 8.2 und 10 diskutiert werden.

In Abbildung 9.4 ist das Voltammogramm einer HT-Pulverprobe dargestellt ( $T_S > 700^\circ\text{C}$ ), die ohne die üblichen Additive wie Polymerbinder und Kohlenstoffpaste hergestellt wurde. Das  $\text{LiCoO}_2$ -Pulver wurde für die bessere Vergleichbarkeit mit den gesputterten Schichten direkt auf eine Kupferfolie (*Current-Collector*) gepresst und dann in einer „Swagelok-Zelle“ gegen  $\text{Li}^+/\text{Li}$  zyklisiert. Aus diesem Grund wurde eine sehr langsame Rate von  $0.006 \frac{\text{mV}}{\text{s}}$  für die Messung gewählt, um kinetische Effekte zu vermeiden.

Der Verlauf der relativen Kapazitäten von Schicht und Pulver ist in Abbildung 9.5 gezeigt. Aufgetragen ist die Menge der transferierten Ladungen  $Q$  [C] gegen die Anzahl der galvanostatischen Lade-/Entladezyklen. Eine zuverlässige Berechnung der absoluten Kapazität war auf Grund der unbekannten Masse der  $\text{LiCoO}_2$ -Schichten nicht möglich. In diesen Messungen wird über die automatische Anpassung des Potentials ein konstanter Strom erhalten. Die Stromstärken von 0.9 mA für das  $\text{LiCoO}_2$ -Pulver und 0.01 mA für die  $\text{LiCoO}_2$ -Schichten wurde aus den potentiostatischen Messungen abgeleitet.

Ein Vergleich galvanostatischer Messungen von  $\text{LiCoO}_2$ -Pulver und -Schichten liefert zudem einen interessanten Unterschied. Während die HT-Pulverprobe ab einer

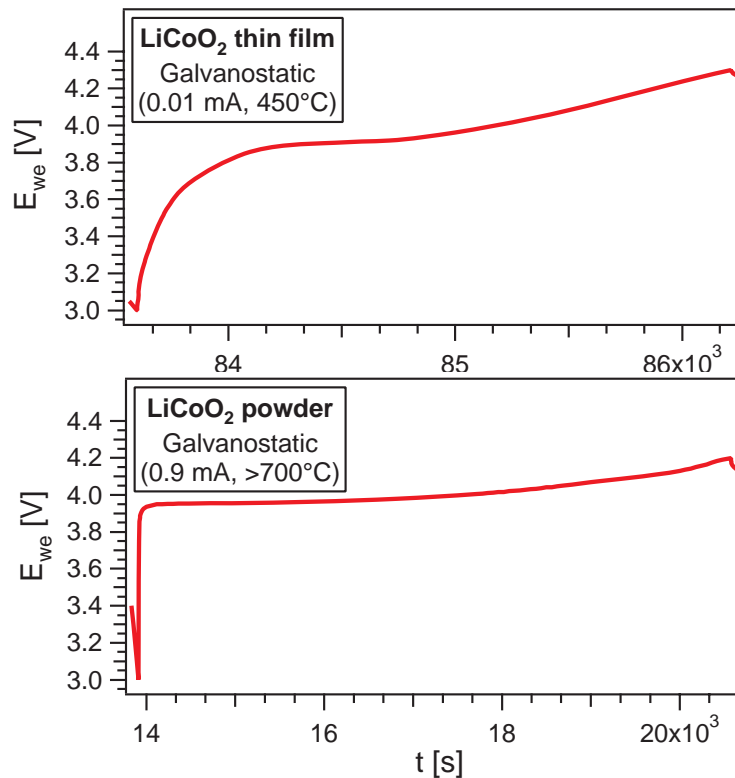




**Abbildung 9.6:** Die Voltammogramme der Präparationsserie zeigen ein zusätzliches Oxidationsmaximum bei niedrigeren Spannungen (3.7–3.8 V). Da diese Komponente eine Abhängigkeit von der Präparationstemperatur besitzt, d.h. von 400 nach 550 °C abnimmt und bei 650 °C nicht mehr auftritt, wurde sie Verunreinigungen durch die LT-Modifikation von  $\text{LiCoO}_2$  zugerechnet. Ein entsprechender Reduktionspeak tritt nicht auf, der Prozess ist somit nicht reversibel.

Spannung von 3.9 V das aus der Literatur bekannte Spannungsplateau aufweist, zeigt die Dünnschichtprobe (450 °C) eine graduelle Änderung der Steigung. Dieses Spannungsprofil ist einer einphasigen Interkalationsreaktion zuzuordnen und deutet auf das Vorliegen einer festen Lösung (*solid-solution*) bei der Ein- und Auslagerung von Lithiumionen hin. Das Plateau, typisch für einen Prozess an dem zwei Phasen beteiligt sind (siehe Kapitel 3.3), schließt sich diesem Bereich ebenfalls ab etwa 3.9 V an, ist aber wesentlich schwächer ausgeprägt.

Möglicherweise sind die moderaten Temperaturen (450 °C) bei dieser Präparation Grund für diese Unterschiede. Eine einphasige Umwandlung wird in der Literatur auch für  $\text{LT-LiCoO}_2$  diskutiert, allerdings liegen die Potentiale hier deutlich tiefer (siehe Kapitel 3.3.1). Unter Umständen kann dieses unerwartete elektrochemische Verhalten mit Abweichungen von der Soll-Stöchiometrie erklärt werden und dem Vorliegen von strukturellen Defekten. Diese Beobachtung befindet sich im Einklang mit den Ergebnissen der photoelektronenspektroskopischen Untersuchungen in Kapitel 10.1.3. Anhand dieser Messungen konnte abhängig von der Präparationstemperatur und des Sauerstoffpartialdrucks eine graduelle Änderungen der Stöchio-



**Abbildung 9.7:** Galvanostatisch aufgenommene Ladekurven von HT- $\text{LiCoO}_2$ -Pulver und einer bei 450 °C präparierten Dünnschichtprobe.

metrie und des mittleren Oxidationszustandes der Kobaltionen an der Oberfläche der  $\text{LiCoO}_2$ -Schichten belegt werden. Die Abweichung von der Soll-Stöchiometrie führt zu einem *solid-solution*-artigen Verhalten, das scheinbar durch die wechselseitige Kompensation unterschiedlich geladener Defekte stabilisiert wird.

Insgesamt zeigen diese Ergebnisse, dass deutliche Unterschiede zwischen  $\text{LiCoO}_2$ -Dünnschicht- und Pulvermaterial existieren. Die Dünnschichtproben weisen andere elektrochemische Eigenschaften auf, die zum Teil bisher in der Fachliteratur nicht dokumentiert sind.

### 9.2.1 Mögliche Ursachen für die Degradation

Die bei der elektrochemischen Untersuchung der  $\text{LiCoO}_2$ -Schichten im vorangegangenen Kapitel beobachteten irreversible Änderungen in den I/V-Kennlinien können durch verschiedene Faktoren hervorgerufen werden.

In dieser Arbeit konzentrierten sich die Untersuchungen zur Aufklärung der Degradationsmechanismen auf Änderungen in der elektronischen Struktur von  $\text{LiCoO}_2$ , die durch die Interkalationsreaktion hervorgerufen werden. Die photoelektronenspektroskopischen Analysen hierzu werden in Kapitel 12.6 diskutiert.

Im Folgenden werden mögliche Faktoren kurz dargestellt, die in der Fachliteratur für das beobachtete elektrochemische Verhalten der  $\text{LiCoO}_2$ -Schichten verantwortlich gemacht werden.

### **Fest-Flüssig-Grenzphase (SEI)**

Ein allgemein bekanntes Phänomen in Batteriesystemen auf Lithiumionenbasis ist die Reaktion der aktiven Elektroden mit Flüssig-Elektrolyten. Während des ersten Lade-/Entladezyklus bzw. schon bei Kontakt der Elektroden mit dem Elektrolyten kommt es zur Bildung von sogenannten Fest-Flüssig-Grenzphasen (*Solid-Electrolyte-Interphase*, SEI). In den zu diesem Thema veröffentlichten Untersuchungen wird die Bildung einer solchen Grenzflächenphase aus Zersetzungsprodukten vor allem für die Anodenseite diskutiert [7, 10, 165]. Neuere Studien zeigen allerdings, dass die SEI-Bildung auch auf der Kathode für den Batteriebetrieb von Relevanz ist [166]. Diese Reaktion findet statt, da der thermodynamische Stabilitätsbereich der meisten Elektrolyten durch die hohen Betriebsspannungen von bis zu 5.0 V überschritten wird. An der Anode liegen stark reduktive Bedingungen vor, da das Potential dieser negativen Elektrode nahe dem von metallischen Lithiums liegt. Mit der Oxidation des Elektrolyten an der positiven Elektrode und Reduktion an der negativen scheiden sich dort Zersetzungsprodukte ab. Im Falle einer geeigneten Kombination von Elektrolyt und Elektroden wirken diese SEI-Schichten passivierend, d.h. sie verhindern die weitere Zersetzung des Elektrolyten, sind aber durchlässig für den Transport der Li-Ionen. Im ungünstigen Fall ist diese Grenzphase elektrisch isolierend oder behindert den Transport der Lithiumionen, wodurch die Funktion der Batterie mitunter deutlich eingeschränkt wird. Anzumerken ist hier, dass sich im Unterschied zur Anode auf der Kathode in der Regel keine stabilen SEI-Schichten ausbilden.

Unabhängig von der Art dieser Fest-Flüssig-Grenzphase kommt es zu einem irreversiblen Kapazitätsverlust, wenn für die Bildung dieser Zersetzungsprodukte Ladungen verbraucht werden, z.B. durch Oxidation der Anodenoberfläche während der Interkalation.

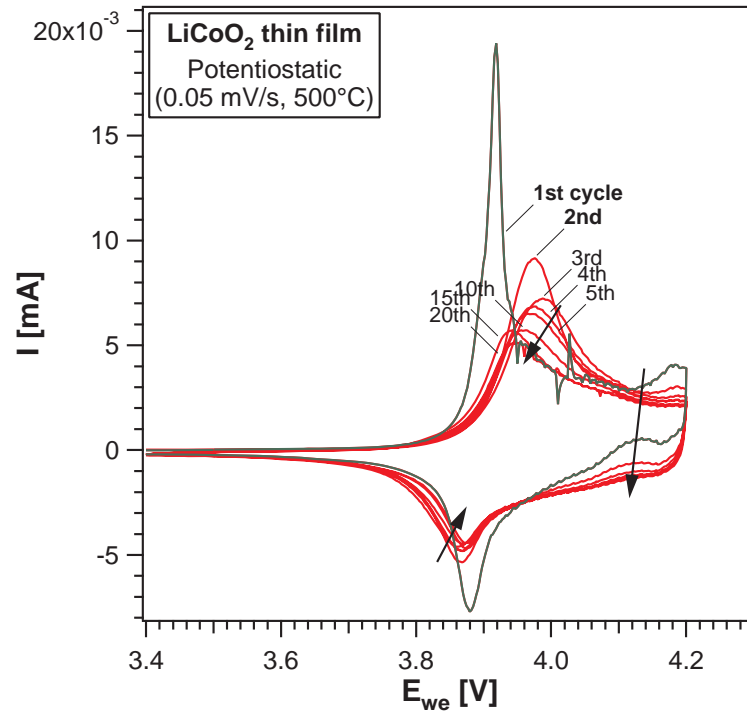
## Strukturelle Änderungen in den Dünnschichten

Im Falle der aufgeführten elektrochemischen Daten ist ein Kapazitätsverlust durch Bildung des SEI im ersten Zyklus nicht auszuschließen. Allerdings erklärt dieses Phänomen nicht die beobachteten Variationen in den I/V-Kurven (Abbildung 9.8). Die grundlegenden Veränderungen in den elektrochemischen Kennlinien deuten auf eine Degradation des Kathodenmaterials hin. Neben der Intensitätsabnahme der Strommaxima tritt eine größere Polarisierung sowie die Verbreiterung des Kurvenprofile auf. Aus diesem Grund sind daher strukturelle Änderung der  $\text{LiCoO}_2$ -Schichten auf granularer Ebene (Risse, etc.) oder auch atomistische Vorgänge anzunehmen, wie beispielsweise die Bildung von Defekten durch eine geänderte Kationenordnung in den Schichten oder Fehlern in der Stapelfolge.

Bei der (De-)Interkalationsreaktion von  $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$  entstehen bedingt durch die Volumenänderung der Elementarzelle ( $\Delta V$  durch Expansion der c-Achse) mechanische Spannungen, die irreversible Änderungen der Mikrostruktur zur Folge haben können. Die Zwei-Phasen-Natur dieses Prozesses im Bereich von  $0 \leq x \leq 0.5$  (Abschnitt 3.3.1) kann zu einer unterschiedlichen Ausdehnung benachbarter Körner führen und damit zu lokalen Spannungen, die die Bildung von Rissen zur Folge haben können.

Als weitere mögliche Ursache für eine Rissbildung kann die starke Texturierung der Schichten in Betracht gezogen werden. Durch die ausgeprägte (003)-Vorzugsorientierung der Körner können die auftretenden Spannungen womöglich nicht abgebaut werden (Kapitel 8). Vermutlich kommt es zu irreversiblen Änderungen durch die Zerstörung der Mikrostruktur infolge granularer oder intergranularer Rissbildung. Verlieren einzelne Körner den Zusammenhalt mit benachbarten Körnern bzw. dem Substrat kommt es neben einer möglichen Ablösung vor allem zum Verlust des elektrischen Kontakts. Damit bleibt dieses isolierte Material bei der Interkalationsreaktion inaktiv, was natürlich wiederum Einbußen in der Kapazität der Kathode bedingt.

Neben der Zerstörung der Mikrostruktur können atomistische Prozesse Auswirkungen auf die Entwicklung der Kapazität und die I/V-Kennlinien haben. Die Degradation der  $\text{LiCoO}_2$ -Kathode kann strukturelle Änderungen, wie irreversible Phasenumwandlungen oder gar eine Amorphisierung des Materials, umfassen. Anhand



**Abbildung 9.8:** Nach dem ersten I/V-Zyklus setzt die Degradation der Kathode ein. Die Strommaxima verbreitern sich und die Polarisation nimmt zu.

des elektrochemischen Verhaltens während der Zyklierung kann auf solche Vorgänge geschlossen werden. Betrachtet man die Entwicklung der elektrochemischen Kurven in Abbildung 9.8 mit der Zyklenanzahl, so ähneln die potentiostatischen I/V-Daten der HT-LiCoO<sub>2</sub>-Schicht zunehmend denen der LT-Phase<sup>1</sup> (Vergleiche mit Abbildung 3.4 auf Seite 29).

Die Autoren Delmas *et al.* untersuchten die Interkalationsreaktion von LiNiO<sub>2</sub> [167]. Bei diesem Material hat sich gezeigt, dass der Kapazitätsverlust im ersten Zyklus die größeren Auswirkungen hat als die anderen Kapazitätsverluste durch die kontinuierliche Fehlordnung von Nickelionen im fortschreitenden Batteriebetrieb. Der als Erklärung für diese Verluste vorgeschlagene Mechanismus basiert auf der Annahme, dass bei tiefer Deinterkalation Nickelionen in den Lithiumschichten aufoxidiert werden. Diese bekannte Fehlbesetzung durch Ni<sup>II</sup>-Ionen (bzw. Co<sup>II</sup>-Ionen in LiCoO<sub>2</sub>) führt demnach mit der Oxidation zu Ni<sup>III</sup> zum strukturellen Kollaps um diese Ionen herum. Zudem soll die relativ hohe Ladung der Ionen verhindern, dass Lithiumionen

<sup>1</sup>Die grundlegenden Unterschiede im Interkalationsverhalten der HT- und LT-Phase des LiCoO<sub>2</sub> sind in Kapitel 3.3.1 auf Seite 27 beschrieben.

die Gitterplätze um diese Defekte wieder besetzen. In diesen Untersuchungen hat sich gezeigt, dass je näher die Zusammensetzung des Materials an der Soll-Stöchiometrie lag, umso mehr verbesserten sich die elektrochemischen Eigenschaften.

In den gesputterten  $\text{LiCoO}_2$ -Schichten werden, den Untersuchungen der Oberfläche mittels Photoelektronenspektroskopie in Kapitel 10.1.3 nach, neben nominell drei- und vierwertigen Kobaltionen ebenfalls zweiwertige Defekte vermutet. Das parallele Vorliegen dieser unterschiedlich geladenen Ionen ließ auf ein *solid-solution*-artiges Verhalten dieses Systems schließen. Es konnte gezeigt werden, dass die Stöchiometrie der Oxidschichten in gewissen Grenzen über die Präparationsbedingungen während des Herstellungsprozesses eingestellt werden kann, und damit prinzipiell auch die Art und Anzahl der Defektionen. Analog zum  $\text{LiNiO}_2$  ist daher auch für defektreiches  $\text{LiCoO}_2$  der von Delmas *et al.* vorgeschlagene Mechanismus bei der Interpretation der elektrochemischen Daten in Betracht zu ziehen. In einer Studie von Chebiam *et al.* wurde die eingeschränkte reversible Kapazität von  $\text{LiCoO}_2$  mit einem Verlust an Sauerstoff begründet [168]. Von Kosteki *et al.* wurde der Kapazitätsverlust von  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$  mit einem Anstieg der Impedanz der Kathode durch Änderungen in der elektrischen Leitfähigkeit und der Struktur der Oberfläche in Verbindung gebracht [22].

Die Degradation der  $\text{LiCoO}_2$ -Schichten bei elektrochemischer Beanspruchung wird vermutlich durch irreversible Veränderungen der Mikrostruktur, wie der Zerfall der Körner bzw. des Korngefüges durch spannungsinduzierte Rissbildung bei der Ein- und Auslagerung von Lithiumionen, hervorgerufen und/oder eine zunehmende Unordnung und Defektbildung in den Lithium- bzw. Kobaltschichten der HT-Phase. Ein wichtiger Faktor hierbei ist der Verlust an Sauerstoff der bei tiefer Deinterkalation von  $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$  auftritt. Dieser Effekt konnte bei der elektrochemischen Auslagerung der Lithiumionen mit EXAFS- und SXPS-Messungen eindeutig nachgewiesen werden (Kapitel 12.3.312.6). Über diese Prozesse ist ferner auch eine strukturelle Umwandlung der Schichten in die kubische LT- oder eine amorphe Phase denkbar. In einer TEM-Untersuchung von Gabrich *et al.* nach der Zyklisierung von HT- $\text{LiCoO}_2$  wurde eine partielle Umwandlung in die kubische Tieftemperaturphase beobachtet, insbesondere an der Oberfläche der Körner [169]. Ebenso konnte mit Hilfe oberflächenempfindlicher Raman-Spektroskopie eine Phasenumwandlung auf der Kornoberfläche beobachtet werden [170]. Wie bereits erwähnt, lässt die Entwick-

lung der potentiostatischen I/V-Messungen auf diese Ursachen schließen, allerdings sind hier für eine abschließende Klärung weitere Untersuchungen notwendig.

## 10 XPS-Analyse der chemischen und elektronischen Eigenschaften durch Rf-Kathodenzerstäubung deponierter $\text{LiCoO}_2$ -Schichten

Es wird bei der Diskussion von Interkalationsmaterialien für Batterieanwendungen allgemein angenommen, dass der Deinterkalationsprozess die Oxidation des Übergangsmetallions zur Folge hat, da zur Ladungskompensation des transferierten  $\text{Li}^+$ -Ions auch ein Elektron aus dem Wirtsgitter entfernt werden muss. Es ist offensichtlich, dass eine solche gekoppelte Diffusion von  $\text{Li}^+$ -Ionen und Elektronen (chemische Diffusion) daher die Ladungs- und Spindichte innerhalb der  $\text{MO}_2$ -Lagen beeinflussen wird. Welchen Einfluss dies auf die elektronische Struktur hat, wurde in der Literatur kontrovers diskutiert (z.B. die Beteiligung der O-Liganden in lithiierten Übergangsmetalloxiden [127] oder die Gültigkeit des *rigid-band models* [171]). Das Material  $\text{LiCoO}_2$  stellt ein interessantes Modellsystem für derartige Untersuchungen dar. Abhängig von den Präparationsbedingungen können verschiedene Modifikationen mit unterschiedlichen Gittersymmetrien und variablem Grad der Ordnung entstehen. So hat sich bei der Beschreibung der Kristallstruktur der LT/HT-Phasen des  $\text{LiCoO}_2$  die Annahme eines Übergangs von einer spinellabgeleiteten 3D-Gitterstruktur mit Kationenunordnung (LT) zu einem anisotropen 2D-Schichtsystem mit hoher Ordnung (HT) in der Literatur etabliert (siehe Kapitel 3.1).

Im Hinblick auf die elektronische Struktur kann eine Erniedrigung der Symmetrien, wie etwa beim Übergang von einer 3D-Struktur zu einem 2D-artigen Aufbau des Kristallgitters, zur Verminderung der Bandbreite führen, auf Grund der womöglich schwächeren Wechselwirkungen benachbarter Übergangsmetallionen (keine direkten d–180°–d-Wechselwirkungen), was wiederum eine Lokalisierung der Ladungs-



träger<sup>1</sup> bedingen kann (siehe Kapitel 4).

Neben dieser präparationsbedingten Auswirkungen auf die Struktur des LiCoO<sub>2</sub>-Gitters und damit auch auf die elektronischen Zustände, ist der bereits in Kapitel 3.3.2 diskutierte Einfluss des Interkalationszustands auf die Elektronenstruktur, d.h. der Gehalt an Lithiumionen und damit an „zusätzlichen“ Elektronen im CoO<sub>6</sub>-Wirtsgitter, von großem wissenschaftlichen Interesse. Der Lithiumgehalt kann auf elektrochemischen Wege variiert werden, wie beispielsweise in einem Batterieaufbau, aber auch auf chemischen Wege durch Oxidations-/Reduktionsmittel, und somit prinzipiell auch während der Deposition durch gezielte Einflussnahme auf die präparativen Bedingungen (Kapitel 10.1 und 10.1.3).

Eine sehr direkte Möglichkeit die elektronische Struktur dieser Materialien zu analysieren, stellen hierbei die Photoelektronenspektroskopie (PES) und verwandte Methoden (XAS/ResPES) dar, siehe Kapitel 11 und 12.

Für eine einwandfreie Diskussion der Bandstrukturen ist eine saubere Präparation unabdingbar. Gerade bei der Präparation lithiiertter Übergangsmetalloxide können, wie im Folgenden gezeigt wird, eine Reihe unerwünschter Fremdphasen auftreten (Kapitel 8 und 10.0.2), die unter Umständen die spektroskopischen Informationen verfälschen. Als Ergänzung zu den strukturellen Untersuchungen der Volumeneigenschaften der LiCoO<sub>2</sub> Schichten mit Röntgenbeugung und Raman-Spektroskopie (Kapitel 8), wurde die Oberflächenchemie mit der Photoelektronenspektroskopie (XPS/UPS) analysiert. Die Optimierung der Abscheideparameter der Rf Kathodenzerstäubung (siehe auch Kapitel 6.1.1 und 7.3.1) geschah im wesentlichen mit dieser Methode im Hinblick auf den Oxidationszustand von Kobalt und die Stöchiometrie der LiCoO<sub>2</sub>-Schichten. Es hat sich hierbei gezeigt, dass die Dotierung der Schichten durch die Bildung intrinsischer Defekte bestimmt wird.

Die experimentellen Möglichkeiten des UHV-Analyse- und Präparationssystems DAISY-Mat (Darmstadt integriertes System für Materialforschung, Kapitel 7.1.1) bieten geeignete Bedingungen für die *in-situ* Analyse der Elektronenstruktur. Die XPS/UPS-Analyse wurde jeweils direkt im Anschluss an die Deposition durchgeführt, ohne mit der Probe die UHV-Bedingungen verlassen zu müssen.

---

<sup>1</sup>Hubbard Kriterium für die Lokalisierung der Ladungsträger:  $U \approx I_P - \chi > w/2$  mit  $w$  der Bandbreite der  $d_i^{n-1} d_j^{n+1}$  Ein-Teilchenzustände (siehe Abschnitt 4.1).

### 10.0.2 Identifizierung von Lithiumfremdphasen

Bei der PE-Analyse Rf-Magnetron-gesputterter  $\text{LiCoO}_2$ -Schichten, die in den folgenden Kapiteln diskutiert wird, wurde die Bildung von Li-Fremdphasen beobachtet. Es hat sich gezeigt, dass diese parasitären Reaktionen zumindest im oberflächennahen Bereich der Schichten zu einer teilweisen Deinterkalation führen [172]. Diese Phasen traten ebenso bei der Analyse kommerzieller  $\text{LiNiO}_2$ ,  $\text{LiCoO}_2$  und  $\text{LiCo}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_2$  Pulverproben auf [173].

Die augenscheinlichen spektralen Komponenten der O1s-Region und des Valenzbandbereichs erlaubte die Identifizierung von Lithiumoxid ( $\text{Li}_2\text{O}$ ) und Lithiumcarbonaten ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ), aber auch Lithium-per-, super- und hydroxydverbindungen. Durch die Kombination der Informationen aus Rumpfniveau- und Valenzbandemissionen war eine wahrscheinliche Zuordnung dieser Phasen anhand ihrer charakteristischen Emissionsstrukturen möglich.

Um eine eindeutige Zuordnung der beobachteten Emissionen zu ermöglichen wurde die Oxidation von Lithium und die Li-Carbonatbildung untersucht. Hierfür wurde metallisches Lithium unter kontrollierten Bedingungen schrittweise oxidiert. Die verschiedenen Stadien dieser Reaktion wurden jeweils mit der Photoelektronenspektroskopie (XPS/UPS) *in-situ* analysiert.

Aus diesem Experiment konnten die charakteristischen Emissionen der einzelnen Phasen mittels der Bildung von Differenzspektren im Valenzbandbereich und durch mathematische Anpassung der Spektren im Falle der Rumpfniveaus separiert werden. Auf diese Weise wurden UP-Referenzspektren erhalten, die eine Identifizierung der Lithiumoxid- und carbonatphasen auf „fingerprint“-Basis erlauben.

#### Rumpfniveauspektren

Für die schrittweise Oxidation wurde metallisches Lithium (99.9%, Aldrich) in einem versiegelten Probenträger aus einer Ar-Glovebox in das UHV System transferiert. Diese unbehandelte Probe (*as is*) zeigte allerdings Verunreinigungen auf der Oberfläche (O, C, Na, F, Cl, Si) und wurde daher durch  $\text{Ar}^+$ -Ionenätzen gereinigt. Die Probenoberfläche wurde daraufhin wiederholt einem Sauerstoffpartialdruck von  $p(\text{O}_2) = 1.0 \cdot 10^{-7}$  mbar ausgesetzt, gefolgt von der *in-situ* Analyse mit XPS und UPS. Eine Übersicht der hier gezeigten Präparationsschritte ist in Tabelle 10.0.2 gegeben. Die untergrundkorrigierten Spektren der O1s-, C1s- und Li1s-Rumpfniveaus

**Tabelle 10.1:** Präparationsschritte bei der Untersuchung verschiedener Lithiumphasen, wie Lithiumoxiden und -carbonaten, ausgehend von metallischen Lithium.

Probe	Präparationsschritt	$\Phi$ [eV]
1	Ar <sup>+</sup> -geätzt (5x5), 3 keV/2h + 4 keV/1h	3.2
2	Ar <sup>+</sup> -geätzt (5x5), 1 keV/1h	2.9
3	p(O <sub>2</sub> )= 1·10 <sup>-7</sup> mbar/45s	3.0
4	p(O <sub>2</sub> )= 1·10 <sup>-7</sup> mbar/570s	3.0
5	<i>as is</i> (Glovebox)	3.0
6	5min an Luft (nach Ar <sup>+</sup> /4 keV)	3.6

sind in Abbildung 10.2 gezeigt. Für die Anpassung der Emissionskomponenten wurden Voigt-Profile verwendet. Die relativen Atomkonzentrationen an der Probenoberfläche konnten über die erhaltenen Intensitäten unter Berücksichtigung der Sensitivitätsfaktoren des Spektrometers bestimmt werden (Abbildung 10.1).

Die mit XPS ermittelte Bindungsenergie des Li1s-Niveaus der 4 keV gesputterten Probe von  $E_b(\text{Li1s}) = 54.9 \text{ eV}$  stimmt gut mit den in der Literatur angegebenen Werten für metallisches Lithium (54.8–54.9 eV) überein [174, 175].

Die mit HeII UPS ermittelte Austrittsarbeit  $\Phi = 3.2 \text{ eV}$  deutet allerdings im Vergleich mit dem Literaturwert von  $\Phi = 2.0 \text{ eV}$  auf verbleibende geringe Mengen an Oberflächenverunreinigungen hin [176]. Dies wird durch die XPS Messung des O1s-Bereichs bestätigt, aus dem hervorgeht, dass ca. 5at% Oxid an der Oberfläche vorliegt (vergleiche Abbildungen 10.2 und 10.1).

Im Folgenden werden diese Oxide als Suboxide bezeichnet ( $\text{Li}_2\text{O}_{1-x}$ ). Zudem wurde durch die intensive Sputterreinigung der Probe die Segregation geringer Mengen an metallischem Natrium<sup>2</sup> beobachtet (>10%). Als Ausgangspunkt für die kontrollierte Oxidation wurde daher die 1 keV-Ar<sup>+</sup>-geätzte Probe verwendet, die noch Sauerstoff und vernachlässigbare Mengen an Kohlenstoff aufwies (2at%). Das Li/o-Verhältnis von 1/0.6 entspricht der Stöchiometrie von  $\text{Li}_2\text{O}$  und liegt unter Annahme einer bedeckenden, äußeren O-Lage innerhalb der Messgenauigkeit. Die Austrittsarbeit dieser Probe ist  $\Phi = 2.9 \text{ eV}$ .

In der O1s-Region werden im Wesentlichen zwei Emissionen beobachtet (Abbildung 10.2, O1s), die Hauptkomponente  $a_1$  bei  $E_b(a_1) = 531.2 \text{ eV}$  von Lithiumoxid ( $\text{Li}_2\text{O}$ ) und eine weniger intensive Emission bei höheren Bindungsenergien ( $E_b(a_2) =$

<sup>2</sup>natürliche Verunreinigung in Lithiummetall

534 eV).

Durch die Sauerstoffbehandlung vergrößert sich das Intensitätsverhältnis  $a_2/a_1$  von  $1/10$  zu  $2/5$  (5 zu 25 at%), was auf die Bildung sauerstoffreicher Komplexe hindeutet. Die Bindungsenergien für Lithiumperoxid- (533 eV) und Lithiumsuperoxidkomplexen (534.5 eV) wurden in der Literatur bereits angeführt [177].

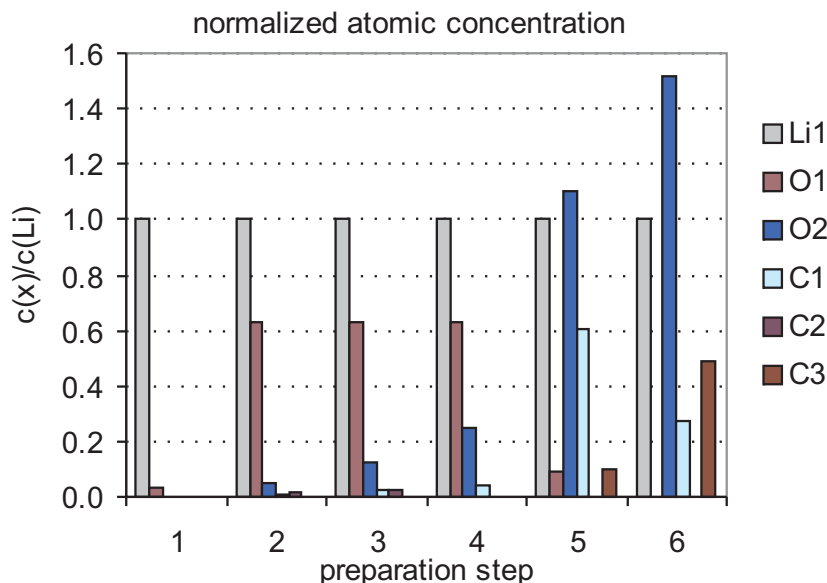
Die XP Spektren des C1s-Niveaus (Abbildung 10.2, C1s) lässt eine Reaktion von Lithium mit Kohlenstoffverbindungen erkennen. Der Kohlenstoffanteil nimmt hierbei insgesamt von 2 auf 6 at% zu. Das C1s-Signal setzt sich aus adsorbierten Kohlenstoff (C-C) bzw. Li-CH<sub>x</sub>-Verbindungen  $b_1$  bei  $E_b(b_1) = 285$  eV, CO-Bindungen  $b_2$  bei  $E_b(b_2) = 287.5$  eV und Carbonatmissionen (-CO<sub>3</sub>) bei  $E_b(b_3) = 292.4$  eV zusammen. Letztere sind deutlich im Spektrum der aus der Glovebox transferierten Probe (*as is*) zu erkennen, und dominieren das C1s-Spektrum der Luft-ausgesetzten Probe. Bei etwa  $E_b = 289$  eV wären -CO<sub>2</sub>-Bindungen zu erwarten, die jedoch nicht auftraten [178]. Die Bindungsenergie von Sauerstoff in Carbonaten ist etwa  $E_b(a_2) = 534$  eV, gleich der in sauerstoffreichen Lithiumoxiden. In den O1s-Spektren dieser beiden Präparationsschritte bildet die Emission  $a_2$  die Hauptkomponente.

Die Bindungsenergie des Li1s-Niveaus (Abbildung 10.2, Li1s) liegt im Falle der Oxide bei  $E_b(c_2) = 56.6$  eV und erhöht sich auf  $E_b(c_3) = 57.8$  eV für die Lithiumcarbonate. Für die Li1s-Spektren ist eine Separation der spektralen Beiträge von Lithiumoxiden, -hydroxiden, -suboxiden und -carbonaten nur schwer möglich, auf Grund der teilweise kleinen chemischen Verschiebungen der einzelnen Komponenten und der geringen Empfindlichkeitsfaktoren.

Die Behandlung mit Sauerstoff hat offensichtlichen Einfluss auf die Intensität der O1s-Komponente  $a_2$ . Auch ist die Oxidationsreaktion anhand des erhöhten gesamt Li/O-Verhältnisses offensichtlich, das mit dem Anstieg von  $1/0.6$  auf  $1/0.9$  die Bildung von Li<sub>2</sub>O bzw. Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> belegt (Abbildung 10.1).

## Valenzbandanalyse

Der Einfluss der Energieabhängigkeit der Wirkungsquerschnitte für die Photoionisation der O2p, C2s- und C2p-artigen Zustände wird bei einem Vergleich der HeI-, HeII- und Al K $\alpha$ -Valenzbandspektren deutlich. Die von Yeh und Lindau berechneten theoretischen Wirkungsquerschnitte für freie Atome sagen beispielsweise [179] für O2p- und C1s-artige Emissionen bei der HeI Anregung ( $h\nu = 21.22$  eV) eine fünffach höhere Intensität vorher als für C2p-Zustände, siehe Abbildung 10.3.



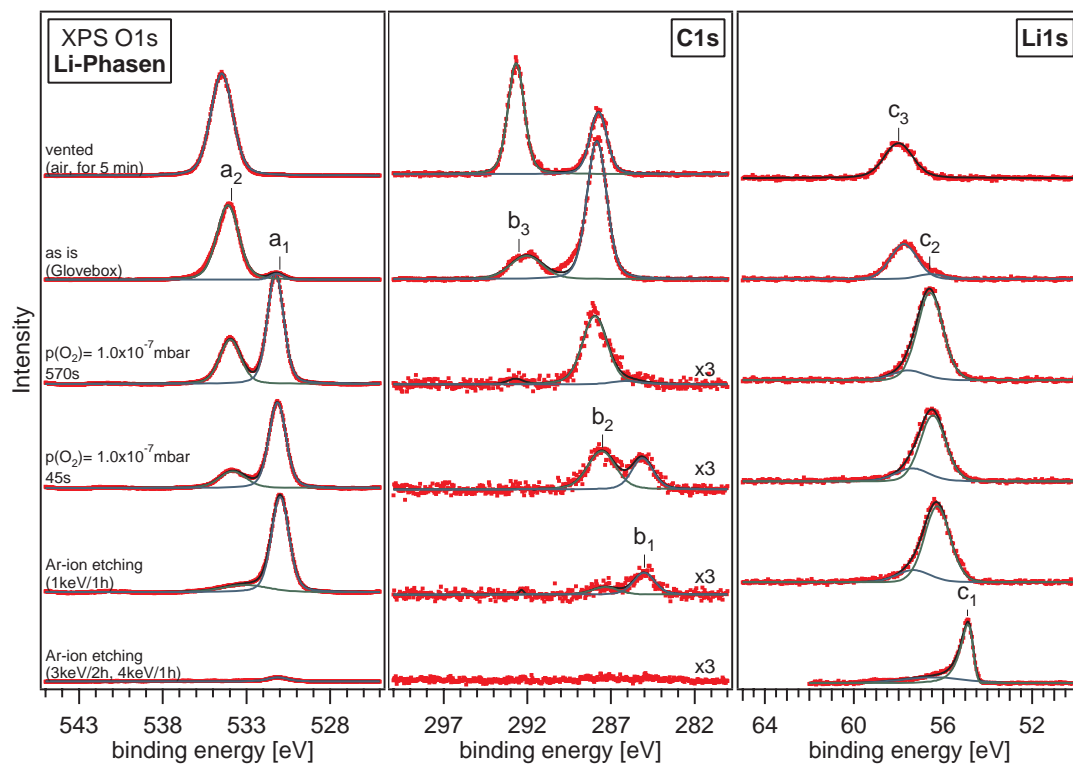
**Abbildung 10.1:** Aus den PE Spektren ermittelte relative Konzentrationen der einzelnen Komponenten der Li1s-, C1s- und O1s-Emissionen nach den Präparationsschritten von Tabelle 10.0.2. Die um die Sensitivitätsfaktoren des Spektrometers (ASF) korrigierten Daten wurden auf die Lithiumemission normiert.

Die HeII-Strahlung ( $h\nu = 40.81 \text{ eV}$ ) regt vor allem O2p-Emissionen an, und ist ungefähr viermal empfindlicher als die Emissionen aus C2p- und C2s-Zuständen. Bei der Al K $\alpha$  Anregung ( $h\nu = 1486.6 \text{ eV}$ ) besitzen die C2s-artigen Zustände die höchste Empfindlichkeit (Faktor 4), danach folgen die O2p-Beiträge, wohingegen die C2p-Emissionen vernachlässigt werden können.

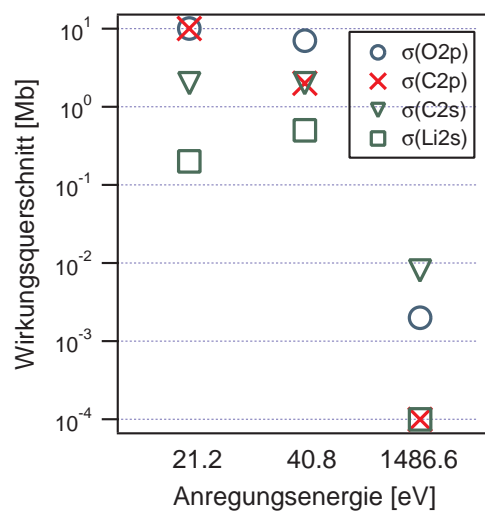
Obwohl die Wirkungsquerschnitte „isolierter“ atomarer Orbitale für die Diskussion des orbitalen Charakters einer Emission aus Verbindungen nur eine Näherung darstellen, auf Grund der Hybridisierungen der Zustände folgen aus Variationen der Intensität wichtige Informationen, kann dennoch zum qualitativen Verständnis beigetragen werden. Aus dem Vergleich normalisierter Valenzbandspektren die mit HeI-, HeII- bzw. Al K $\alpha$ -Strahlung angeregt wurden, kann eine orbitale Zuordnung der beobachteten Emissionen abgeleitet werden (Abbildung 10.5).

Für die Separation und Identifizierung der verschiedenen Oberflächenphasen im Valenzbandbereich wurden Differenzen HeII-angeregter UP-Spektren generiert, die in Abbildung 10.6 dargestellt sind.

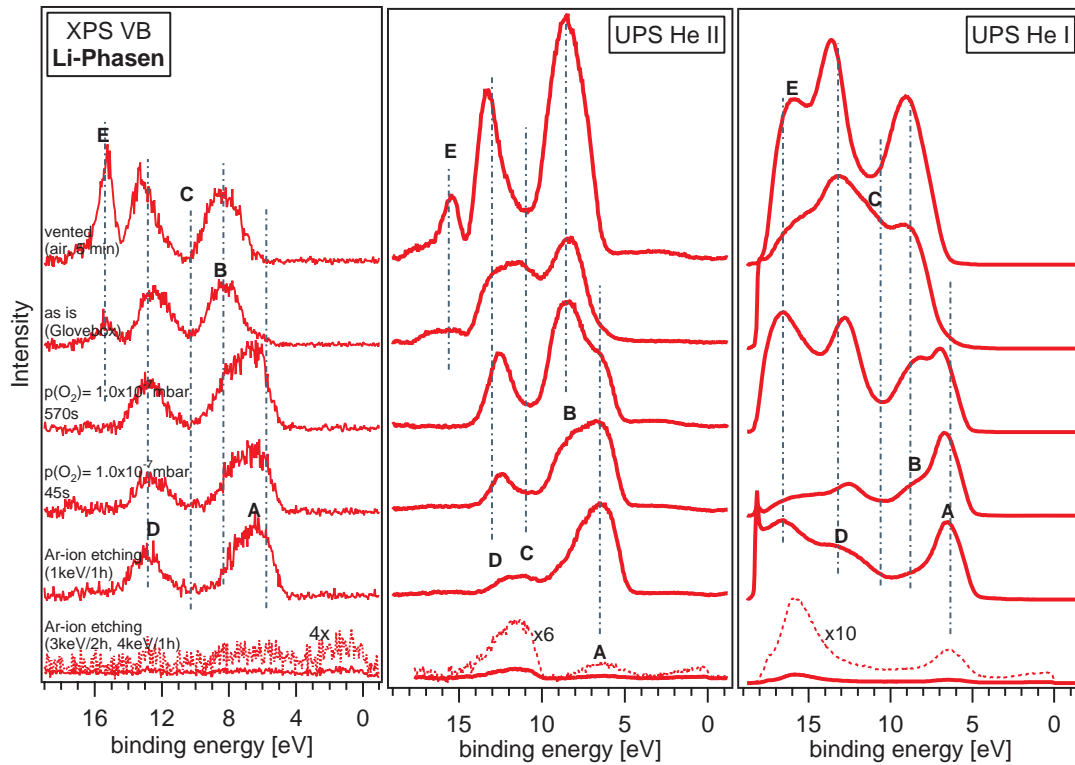
Eine weitgehend strukturlose, flache Valenzbandregion kann für die 4 keV Ar $^{+}$ -



**Abbildung 10.2:** O1s-, C1s- und Li1s-Spektren zu verschiedenen Stadien der Präparation.



**Abbildung 10.3:** Von Yeh und Lindau berechnete Wirkungsquerschnitte für die Photoionisation freier Atome [179]. Dargestellt sind die Werte der O2p, C2s und C2p Orbitale für PE-Anregungen durch Al K $\alpha$ , HeII und HeI Strahlung.

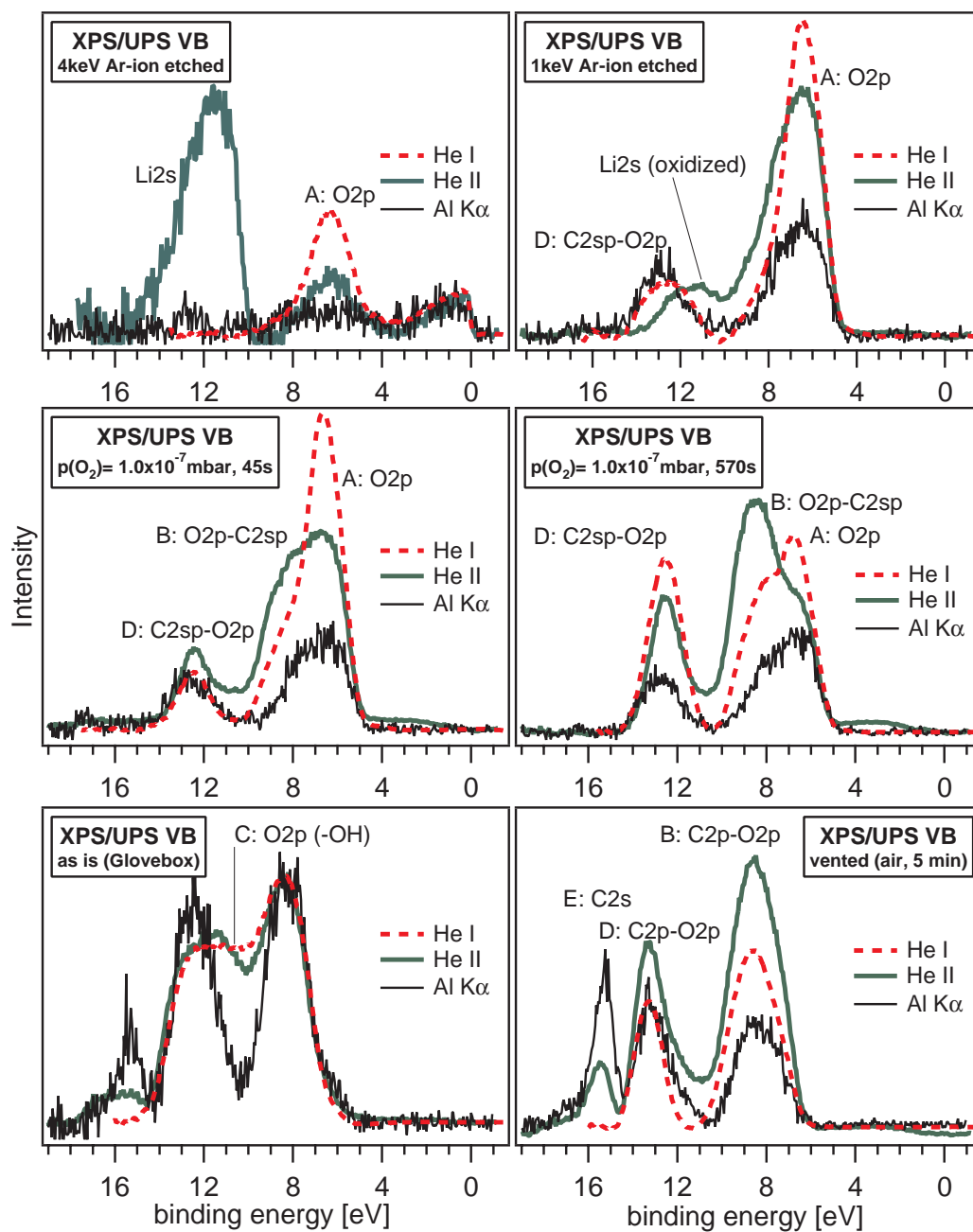


**Abbildung 10.4:** XP-, UP HeI- und HeII-Messungen des Valenzbandbereiches der einzelnen Präparationsschritten (Tabelle 10.0.2).

Ionen geätzte Lithiumoberfläche beobachtet werden. Diese Probe zeigt eine deutlich ausgeprägte Fermi-Kante, was auf ein metallisches Material hindeutet.

Hingegen zeigt die mit 1 keV gesputterte Probe eine intensive und breite Emission bei  $E_b(A) = 6.5 \text{ eV}$  in UPS. Diese Emission von Lithiumoxid ( $\text{Li}_2\text{O}$ ) stammt hauptsächlich von  $\text{O}2\text{p}$ -artigen Orbitalen, da ein Beitrag der PDOS von Lithium klein ist [47] und der  $\text{Li}2\text{s}$  Wirkungsquerschnitt etwa eine Größenordnung unter dem der  $\text{O}2\text{p}$ -Zustände liegt [179]. Zum Vergleich können UP VB-Spektren von  $\text{Li}_2\text{O}$  aus [180] herangezogen werden. Die veröffentlichte Energielücke  $E_g^{\text{Li}1\text{s}-\text{O}2\text{p}} = 50.3 \text{ eV}$  zwischen den  $\text{Li}1\text{s}$  und  $\text{O}2\text{p}$  Bändern von  $\text{Li}_2\text{O}$  bestimmt durch Elektronenimpulsspektroskopie (EMS) am  $\Gamma$ -Punkt [181] zeigt eine gute Übereinstimmung mit dem erhaltenen Wert von  $E_g^{\text{Li}1\text{s}-\text{O}2\text{p}} = 50.1 \text{ eV}$ .

Mit der fortschreitenden Oxidation treten zwei weitere Komponenten bei  $E_b(B) = 8.2 \text{ eV}$  bzw.  $E_b(D) = 12.3 \text{ eV}$  auf. Diese Emissionen wurden der weiteren Bildung sauerstoffreicher Lithiumphasen zugeschrieben. Die erhaltenen Bindungsenergien decken sich gut mit Literaturwerten für Lithiumoxid, -peroxid und -superoxid von



**Abbildung 10.5:** Vergleichende Übersicht der einzelnen Präparationsschritte unterschiedlich angeregter Valenzbandemissionen (normiert). Der Einfluss der mit der Anregungsenergie variierenden Wirkungsquerschnitte wird deutlich.



$E_b(A) = 6.0$  eV,  $E_b(B) = 8.5$  eV bzw.  $E_b(D) = 11.5$  eV [177]. Da die Bildung von Lithiumsuperoxid ( $\text{LiO}_2$ ) unter den experimentellen Bedingungen nicht sehr wahrscheinlich ist, rührt die beobachtete Emission möglicherweise auch von Carbonaten her. Die relevanten Bildungsenthalpien sind in Tabelle 10.2 aufgeführt. In Abbildung 10.4 kann in den XP-Spektrum der mit 1 keV gesputterten Probe die Kohlenstoffverunreinigung an den C2s-artigen Anteilen der Emissionen A und D ausgemacht werden. Weder die Form der Valenzbandstrukturen noch der gesamte Kohlenstoffanteil ändern sich wesentlich im Laufe der Sauerstoffbehandlung. Ein Beitrag von Kohlenstoffemissionen kann möglicherweise auch Ursache für die auf Seiten höherer Bindungsenergien liegende Schulter im Li1s-Niveau sein.

Die Bindungsverhältnisse des Sauerstoffs an der Oberfläche können aus den UP HeII-Spektren in 10.4 abgeleitet werden. Vergleicht man diese Spektren mit den XPS-Daten, so kann geschlossen werden, dass die Emission A einen starken O2p-Charakter besitzt und Komponente D einen eher gemischten Charakter aus O2p-/C2s-Orbitalen. Auch für die HeI- oder HeII-Anregung wird deutlich, dass die initiellen Emissionsstrukturen auch während der Sauerstoffbehandlung praktisch unverändert bleiben. Die Komponenten B und D scheinen additiv zu der ursprünglichen Valenzbandstruktur in den HeI- und HeII-Spektren hinzu zu kommen, sind aber nicht in den XP-Messungen zu erkennen. Dies ist gleichbedeutend mit einem vornehmlich O2p-artigen Ursprung der Emissionen B und D, wodurch eine Zuordnung zu Lithiumsuperoxid und Lithiumperoxid nahe liegt.

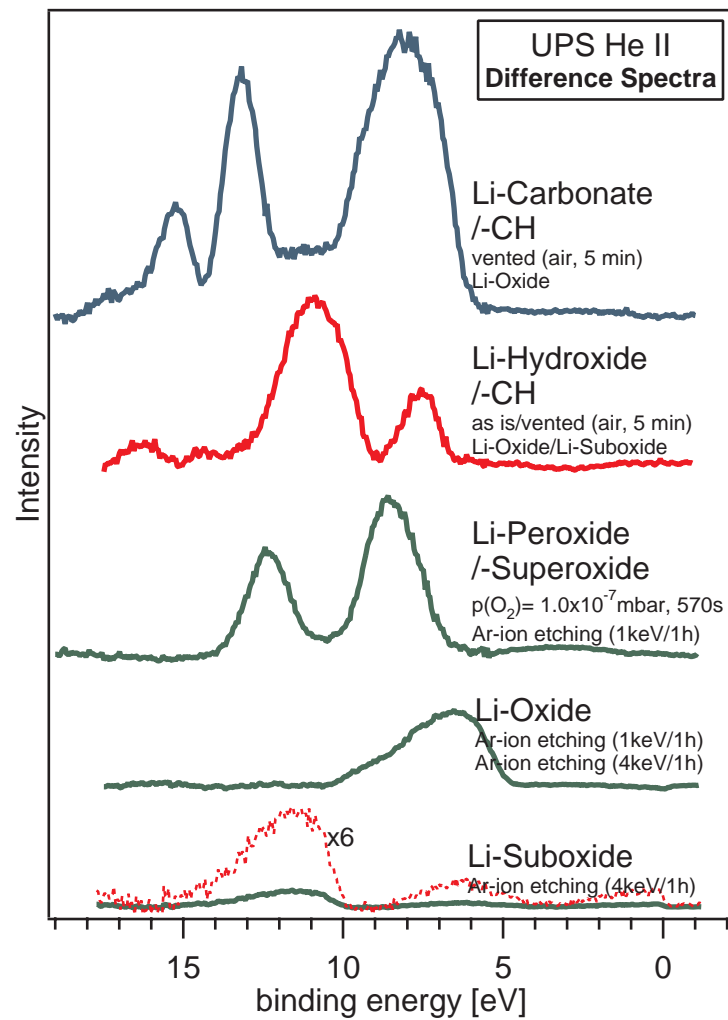
Eine vergleichbare spektrale Änderung kann in den HeI-Spektren beobachtet werden, lediglich die relativen Intensitäten von A, B und D unterscheiden sich. Komponente D ist hier stärker als B, ebenso hat Emission A einen vergleichsweise größeren Anteil. Daraus geht hervor, dass der orbitale Charakter von Komponente D eine deutliche C2p-Beimischung besitzt, was mit dem Vorliegen von Lithium in einer C/O-Umgebung erklärt werden kann, und wiederum weniger für  $\text{LiO}_2$  spricht. Hingegen zeigen die Emissionen A und B einen dominanteren O2p-Charakter resultierend aus Lithiumoxid und Lithiumperoxidkomplexen.

Die Reaktion der 4 keV-Sputter aktivierten Probe mit Luft führte vornehmlich zur Bildung von Lithiumcarbonaten, was, wie bereits erwähnt, leicht anhand der Rumpfniveauspektren zu erkennen ist. Zudem können Hydroxide und  $\text{Li-C}_x\text{H}_y$ -Verbindungen gebildet werden. Der Beitrag der Lithiumoxide zu den Valenzbandemissionen wird vergleichsweise gering. In Gegenwart von Kohlenstoffverunreinigungen ist die Bildung von Carbonatverbindungen wahrscheinlich (Abbildung 10.2).

In den XP Valenzbandspektren der unbehandelten Probe (*as is*) und nach der Reaktion an Luft wird die Emission E verstärkt, und ist daher eine C2s-abgeleitete Emissionen bedingt durch Carbonate. Die typischen Carbonatmissionen werden bei etwas höheren Bindungsenergien beobachtet als bei den Oxiden,  $E_b(B) = 8.4 \text{ eV}$  und  $E_b(D) = 13.1 \text{ eV}$ , sowie eine weitere dritte Komponente bei  $E_b(E) = 15.2 \text{ eV}$ . Die unbehandelte Probe zeigt ebenfalls eine neue Emission E bei etwa  $E_b(E) = 10.5 \text{ eV}$ . Diese Emission tritt in den HeI und HeII Spektren auf, ist aber nicht in den XP Spektren sichtbar, was möglicherweise eine Zugehörigkeit zu Hydroxiden kennzeichnet.

Auf Grundlage dieser Diskussion wurden die einzelnen spektralen Beiträge der verschiedenen Lithiumverbindungen durch die Bildung von Differenzspektren separiert. Die resultierenden Emissionsprofile für die HeII Anregung mit  $h\nu = 40.81 \text{ eV}$  sind in Abbildung 10.6 aufgeführt. Um die reinen Lithiumoxid ( $\text{Li}_2\text{O}$ ) Emissionen zu erhalten, wurde das Valenzbandspektrum der 4 keV-geätzten von der mit 1 keV präparierten Probe abgezogen. Das Referenzspektrum für Lithiumperoxid und -superoxid wurde aus der Differenz zwischen den Spektren der separierten Emissionen von Lithiumoxid und des letzten O-Präparationsschritts ( $t_{abs} = 520 \text{ s}$ ) gebildet. Das Lithiumcarbonat/ $-\text{C}_x\text{H}_y$ -Spektrum wurde durch die Differenzbildung zwischen Lithiumoxidreferenz und der an Luft reagierten Probe extrahiert. Um die Kohlenstoff- und Hydroxidmissionen von den Carbonaten zu separieren, wurde das *as is* Spektrum mit der Lithiumcarbonat/ $-\text{C}_x\text{H}_y$ -Referenz korrigiert. Hierbei wurde der Wichtungsfaktor über das relative Verhältnis der C1s( $c_3$ )-Komponenten angenähert. Anschließend wurden ebenso die Beiträge der Lithiumoxidkomplexe entfernt.

Anhand dieser Untersuchung konnte gezeigt werden, dass UP-Spektren (HeII) der Valenzbandstruktur von unterschiedlich behandelten Li-Substraten Aufschluss über die charakteristischen Emissionen verschiedener Umgebungen von Lithium mit Sauerstoff und/oder Kohlenstoff geben. Die Form dieser Emissionen, wie auch die (relative) Bindungsenergieposition erlauben eine Analyse auf *finger-print*-Basis. Allein anhand von XP Rumpfniveauspektren ist eine eindeutige Identifizierung nicht möglich.



**Abbildung 10.6:** Über Differenzspektren separierte spektrale Komponenten verschiedener Lithium-Sauerstoff-Phasen.

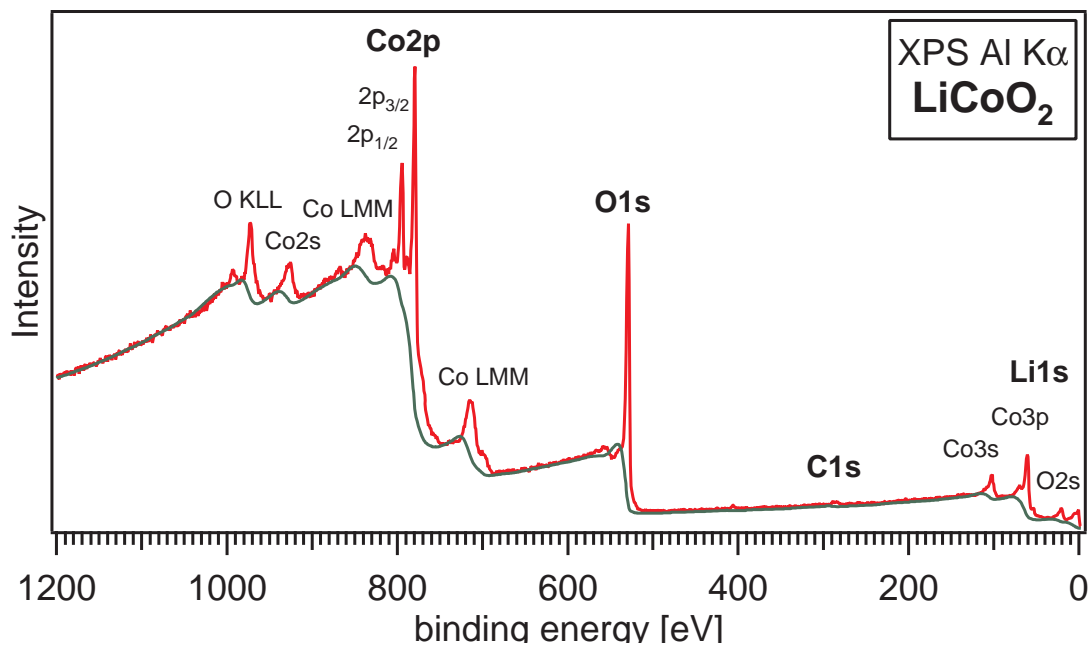
**Tabelle 10.2:** Bildungsenthalpien relevanter Verbindungen.

Substanz	$\Delta_f H_{solid}^\circ$ kJ/mol	Referenz
LiOH	-484.93	[182]
Li <sub>2</sub> O	-598.73	[182]
Li <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	-632.62	[182]
LiO <sub>2</sub>	-	-
Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	-1216.04	[182]
CoO	-237.74	[182]
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	-910.02	[182]
LiCoO <sub>2</sub>	-143.99	[183]

## 10.1 Analyse und Optimierung der chemischen Eigenschaften von LiCoO<sub>2</sub>-Schichtoberflächen

Der Einfluss der Depositionsbedingungen auf die LiCoO<sub>2</sub>-Schichteigenschaften wurde untersucht, indem unter anderem die Gaszusammensetzung und Substrattemperatur, sowie die Depositionsrate systematisch variiert wurde.

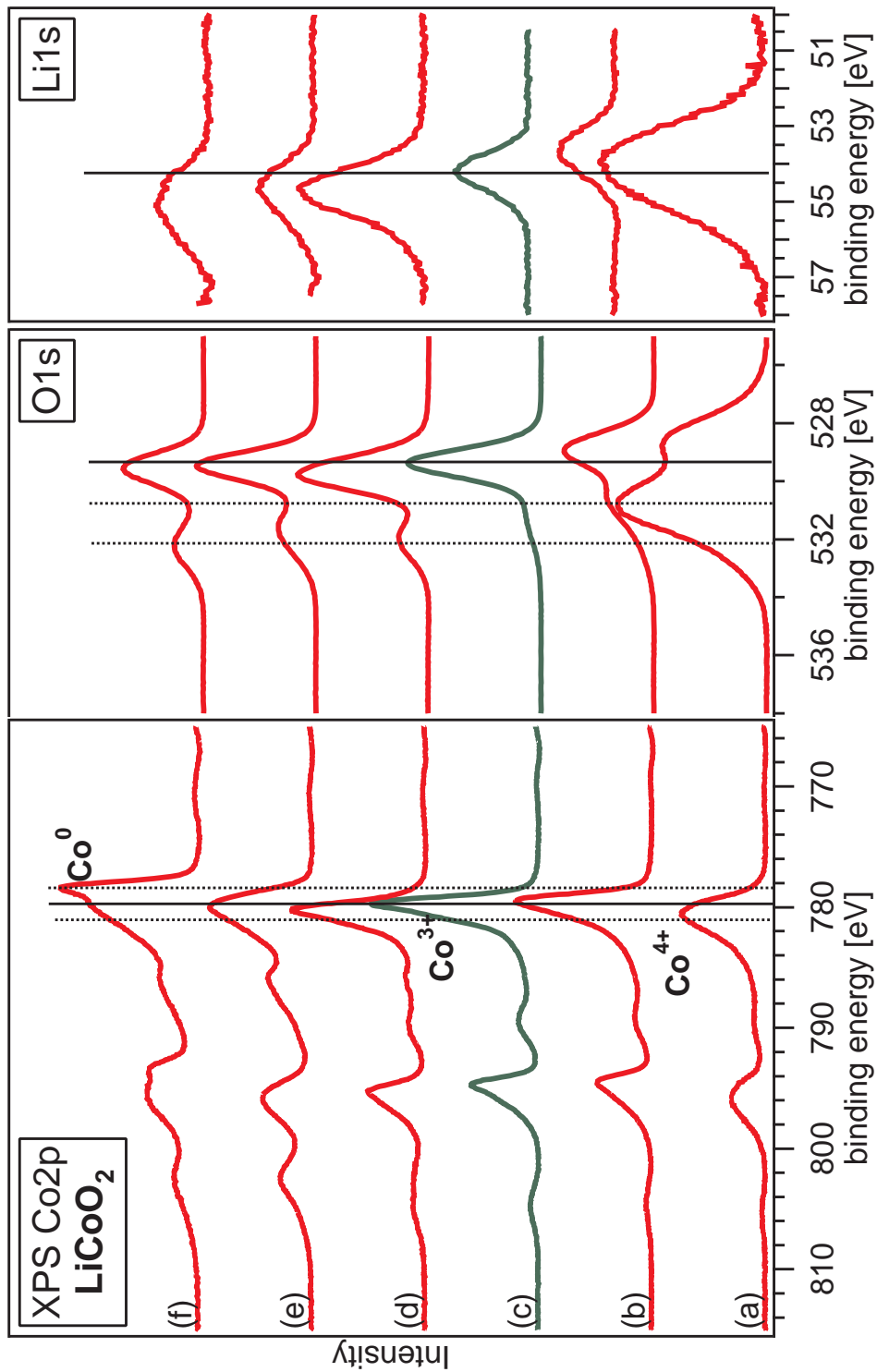
Zu Beginn der Untersuchungen wurden die Parameter der Rf-Magnetron-Sputterdeposition in einem weiten Bereich variiert. Auf diese Weise konnten während des Prozesses Bedingungen geschaffen werden, die zu stark oxidierten bzw. reduzierten LiCoO<sub>2</sub>-Schichten führten. Wie schon in Kapitel 8 gezeigt werden konnte, haben hierbei die Substrattemperatur und der Sauerstoffanteil in der Gasmischung einen wesentlichen Einfluss auf das Wachstum und die Ausbildung der Kristallinität. Im Hinblick auf die Oberflächenchemie wurde mit PES ebenfalls ein merklicher Einfluss dieser Parameter festgestellt. Die Stöchiometrie der Schichten wird beispielsweise von einer Reihe voneinander abhängiger Parameter bestimmt. Beispielsweise ist es für eine gegebene Temperatur nötig den Sauerstoffpartialdruck  $p(\text{O}_2)$  anzupassen. Es ist leicht einzusehen, dass hohe Temperaturen bei der Abscheidung tendenziell zur Reduktion des Materials führen, daher erfordern sie einen erhöhten  $p(\text{O}_2)$ , um ausreichend viel Sauerstoff in die Struktur einbauen zu können. Allerdings scheinen hier auch kinetische Faktoren eine Rolle zu spielen, so muss bei einer hohen Depositionsrate ebenfalls mehr Sauerstoff angeboten werden als bei einer langsamen Abscheidung, um einen vergleichbaren Sauerstoffanteil in der Schicht zu erzeugen. Auch die Bildung von Lithiumphasen ist bei einer Substrattemperatur abhängig



**Abbildung 10.7:** Das Übersichtsspektrum der XP-Emissionen einer  $\text{LiCoO}_2$ -Schicht zeigt die relevanten Rumpfniveaus und Augerlinien. Enthalten ist auch der durch Sekundärelektronen verursachte Untergrund nach Tougaard [184].

**Tabelle 10.3:** Gewählte Depositionsparameter bzw. Präparationsschritte für die in Abbildung 10.8 gezeigten Spektren (a)–(f). Der Eintrag *Atm./Kond.* bezeichnet Atmosphäre während der Abscheidung und während der Targetkonditionierung bzw. die Dauer der Temperaturbehandlung. Die eingekoppelte Rf Leistung wurde auf die Fläche des 2"-Targets bezogen ( $20.3 \text{ cm}^2$ ). Der Abstand zwischen Substrat und Target wurde mit  $d_{S-T}$  abgekürzt.

Probe	Prozess	T [°C]	Arbeitsdruck [mbar]	Atm./Kond.	Leistung [W/cm <sup>2</sup> ]	$d_{S-T}$ [cm]
(a)	Deposition	300	$2 \cdot 10^{-3}$	O <sub>2</sub> /Ar	0.7	15
(b)	Deposition	300	$2 \cdot 10^{-3}$	O <sub>2</sub> /Ar	2.2	15
(c)	Deposition	300	$2 \cdot 10^{-3}$	Ar/O <sub>2</sub>	2.2	15
(d)	Annealing	425	$5 \cdot 10^{-9}$	Vac./1h	-	-
(e)	Annealing	425	$5 \cdot 10^{-9}$	Vac./5h	-	-
(f)	Ionenätzen	RT	$5 \cdot 10^{-7}$	Ar <sup>+</sup>	$E_{kin}=1 \text{ keV}$	-



**Abbildung 10.8:** XPS-Messungen der Li1s-, O1s-, und Co2p-Rumpfniveaus, die bei der Variation der Präparationsbedingungen von (a) stark oxidierenden hin zu (f) stark reduzierenden Bedingungen erhalten wurden. Die Spektrenserie (c) stellt eine kontaminationsfreie und nahezu stöchiometrische  $\text{LiCoO}_2$ -Schicht dar. Die zugehörigen Parameter sind Tabelle 10.3 zu entnehmen.

vom  $p(\text{O}_2)/\text{Rate}$ -Verhältnis. Es hat sich in diesen XPS- und UPS-Untersuchungen gezeigt, dass bei der Präparation teilweise unerwünschte Phasen an der Oberfläche auftreten können. Neben der in Raman-/XRD-Messungen beobachteten  $\text{Co}_3\text{O}_4$ -Verunreinigung (Kapitel 8.1 und 8.2.3) treten auch eine Reihe von Lithiumfremdphasen auf, die mit der PES identifiziert werden konnten. Die detaillierte Zuordnung der Emissionen dieser Lithiumverbindungen erfolgte über ein Referenzexperiment, das in Kapitel 10.0.2 bereits vorgestellt wurde.

Für optimierte Abscheidebedingungen gelang die Präparation von stöchiometrischen, hoch kristallinen und kontaminationsfreien  $\text{LiCoO}_2$ -Schichten. Die elektrochemische Aktivität der gesputterten Kathoden konnte in einem Batterieaufbau belegt werden (Kapitel 9.2). Eine Übersicht der Sputterparameter und die typischen Einstellungen sind in Kapitel 7.3.1 zusammengefasst.

### 10.1.1 XPS Analyse der Rumpfniveaus

Die für die Analyse der  $\text{LiCoO}_2$ -Oberfläche interessanten spektralen Bereiche sind in Abbildung 10.8 für eine Auswahl an Dünnschichtpräparationen dargestellt. Die XP Spektren der  $\text{Li1s}$ - und  $\text{O1s}$ -Rumpfniveaus geben Aufschluss über Oberflächenphasen, deren Bildung wiederum die gemessene elektronische Struktur im Valenzband beeinflussen kann. Die spektralen Änderungen im  $\text{Co2p}$ -Niveau sind generell als Folge geänderter Bindungsverhältnisse zu sehen, hervorgerufen durch einen variierten Lithiumgehalt und/oder Abweichungen von der quasi-oktaedrischen Sauerstoffkoordination der *low-spin*  $\text{Co}^{3+}$ -Ionen in  $\text{LiCoO}_2$ . Die Bildung unerwünschter Phasen kann zu derartigen Defekten bzw. Abweichungen von der Stöchiometrie führen.

Wie aus den Untersuchungen hervor ging, können als empfindliche Indikatoren für Lithiumfremdphasen charakteristische Emissionen insbesondere im  $\text{O1s}$ -Niveau und in den sehr oberflächenempfindlichen UP HeII-Valenzbandspektren herangezogen werden. Als Kriterien für eine stöchiometrische Zusammensetzung der  $\text{LiCoO}_2$ -Schicht wurden daher der Oxidationszustand der Kobaltionen, die  $\text{O1s}$ - und Valenzbandstrukturen, sowie sekundär die nominellen mit XPS gemessenen Atomverhältnisse an der Oberfläche verwendet, die im Folgenden mit Hilfe von Gleichung 6.8 auf Seite 71 ermittelt wurden.

Auf Grundlage dieser Merkmale stellt Probe (c) in Abbildung auf der vorherigen Seite eine gelungene Präparation dar, die keine Oberflächenkontaminationen aufweist und eine nahezu stöchiometrische Zusammensetzung besitzt. Dies ist vor allem

**Tabelle 10.4:** Nominelle Stöchiometrien, Austrittsarbeiten  $\Phi$ , die relative Position der O1s-Schulterkomponente und des Valenzbandmaximums bzw. der Fermi-Kante für LiCoO<sub>2</sub> Schichten, die unter verschiedenen Bedingungen präpariert wurden. Die mit Hilfe von Gleichung 6.8 auf Seite 71 ermittelten Atomverhältnisse wurden auf die ASF-korrigierte Intensität der Co2p<sub>3/2</sub>-Emission  $I(\text{Co})/\text{ASF}(\text{Co})$  normiert.

Probe	nominelle Stöchiometrie			$\Phi$ (HeI) [eV]	O1s Schulter $\Delta E_b$ [eV]	VBM ( $*E_F$ ) [eV]
	Li1s	Co2p	O1s			
(a)	1.89	1	6.63	3.93	2.15	0.15
(b)	0.63	1	2.10	4.79	1.80	0.21
(c)	0.72	1	1.79	5.29	1.70	0.32
(d)	0.89	1	1.91	3.30	2.25	0.65
(e)	0.52	1	1.53	3.49	2.25	0.66
(f)	0.28	1	0.89	3.50	2.70	0.14*

an der scharfen Co2p-Emission erkennbar und der eindeutigen Satellitenstruktur, charakteristisch für Co<sup>3+</sup>-Ionen in einer *low-spin*-Konfiguration [185], und weniger anhand der nominellen Oberflächenstöchiometrie<sup>3</sup> (siehe Tabelle 10.4). Ausgehend von Probe (c) wurden die Schichten unter oxidierenden Bedingungen ((a), (b)) hergestellt bzw. reduzierenden Bedingungen ((d)–(f)) ausgesetzt. Die Parameter der einzelnen Präparationen sind in Tabelle 10.3 zusammengefasst. In den Extremfällen konnte die Bildung von Co<sup>2+</sup>- bzw. Co<sup>4+</sup>-Ionen beobachtet werden.

Es wurde somit gezeigt, dass sich die Oberflächenchemie und die elektronische Struktur der LiCoO<sub>2</sub>-Schichten nach Sputter-Deposition über einen weiten Eigenschaftsbereich variieren lassen.

## Li1s-Niveau

In Abbildung 10.8 ist auch das Li1s-Niveau dargestellt. Der Informationsgehalt der Photoemission aus dem Li1s-Niveau ist durch den geringen Wirkungsquerschnitt bei der Al-K $\alpha$  Anregung [179] und der geringen chemischen Verschiebungen der einzelnen Komponenten jedoch begrenzt [186].

<sup>3</sup>Für die Bestimmung der absoluten Stöchiometrie von LiCoO<sub>2</sub> im Falle einer vorliegenden Oberflächenphase ist eine Korrektur nötig, da unterschiedliche kinetische Energien der PE die Austrittstiefe und damit die Intensitäten der einzelnen Emissionen beeinflussen (insbesondere Co2p). Eine Korrektur ist nur bei Kenntnis der Dicke dieser Deckschicht möglich, sofern eine lateral homogene Elementverteilung vorliegt.



Für in  $\text{LiCoO}_2$  interkalierte Lithiumionen wurde eine Emission im Bereich von  $E_b(c_2) = 53.5\text{--}54.2\text{ eV}$  beobachtet<sup>4</sup>. Die absolute Bindungsenergie dieser Komponente ist abhängig von der Lage des Fermi-Niveaus  $E_F$  des  $\text{LiCoO}_2$ -Wirtsgitters (siehe Kapitel 6.2). Für die stöchiometrische und verunreinigungsfreie Präparation (c) wurde eine Bindungsenergie von  $E_b(c_2) = 54.0\text{ eV}$  für interkalierte Lithiumionen festgestellt.

Die unter oxidierenden Bedingungen hergestellte Probe (b) zeigt bereits eine asymmetrische Emissionsstruktur und lieferte Bindungsenergien von  $E_b(c_1) = 53.4\text{ eV}$  und  $E_b(c_2) = 54.1\text{ eV}$ . Erstere deutet auf das Vorliegen von ionisch gebundenen Lithium in Lithiumoxiden hin (siehe auch Kapitel 10.0.2). Die ausgeprägte Schulter im  $\text{O}1s$ -Rumpfniveau und die verbreiterte Hauptemission der Rumpfniveaus sind ebenfalls charakteristisch für diese Verbindungen und werden später diskutiert.

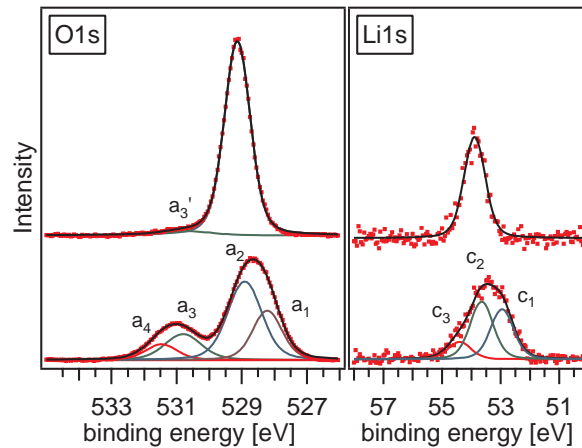
Eine Temperaturbehandlung im Vakuum von Probe (d) führte zu eher reduzierenden Bedingungen. Beobachtet wurde hier eine Bindungsenergie von  $E_b(c_2) = 54.7\text{ eV}$ , sowie weitere Komponenten bei  $E_b(c_1) = 54.0\text{ eV}$  und bei höheren Bindungsenergien  $E_b(c_3) = 55.6\text{ eV}$  durch Lithiumoxide  $c_1$ , aber auch Lithiumcarbonaten  $c_3$ , die sich wahrscheinlich während dieser Präparation durch Verunreinigungen im Targetmaterial, des Probenträgers oder durch Kohlenstoffanteile im Restgas der Prozesskammer bilden konnten.

Sehr große Mengen an Lithiumoxiden wurden bei Präparation (a) ausgehend von einem stark oxidierten Target erzeugt. Die  $\text{Li}1s$ -Emission besitzt hier eine sehr hohe Halbwertsbreite (FWHM) von  $2.5\text{ eV}$  und beinhaltet mindestens drei Komponenten (siehe Abbildung 10.9).

Im Vergleich zu Präparation (b) wurde allerdings lediglich die Rate der Abscheidung bei ansonsten identischen Bedingungen über die Rf Sputterleistung variiert. Die ausgeprägte Bildung von Lithiumoxiden, die zu einer starken Abweichung von der Stöchiometrie führt (siehe Tabelle 10.4), ist möglicherweise auf einen kinetischen Effekt zurückzuführen. Scheinbar erhöht sich durch die langsame Abscheidung der „effektive“ Sauerstoffpartialdruck durch das größere  $p(\text{O}_2)/\text{Rate}$ -Verhältnis. Die Anreicherung von  $\text{Li}_x\text{O}$  auf der Oberfläche muss dann durch eine, durch das O-Plasmagas hervorgerufene, Anlagerung von Lithium begründet sein.

Eine sehr breite  $\text{Li}1s$ -Emission wurde durch eine Temperaturbehandlung (e) und über das  $\text{Ar}^+$ -Ionenätzen (f) erzeugt. Diese Spektren zeigen zudem eine starke Asymmetrie, die hin zu höheren Bindungsenergien ausläuft. In diesen Proben of-

<sup>4</sup>Zur Zuordnung der verschiedenen Komponenten ( $c_1$ ,  $c_2$ ,  $c_3$ ) siehe Abbildung 10.9.



**Abbildung 10.9:** Entfaltung der Komponenten des O1s- und Li1s-Rumpfniveaus. Zum Vergleich sind die Emissionen einer kontaminationsfreien  $\text{LiCoO}_2$ -Oberfläche ( $a_2$ ,  $c_2$ ) und einer mit Lithiumphasen ( $a_1$ ,  $a_3$ ,  $c_1$ ,  $c_3$ ) dargestellt (siehe auch Abbildung 10.15 auf Seite 169). Komponente  $a_3'$  resultiert möglicherweise aus einer Satellitenanregung oder einem O-Defektband.

fenbaren diese Strukturen im Wesentlichen die Existenz von Lithiumoxiden  $c_1$  und -carbonaten  $c_3$  bei relativ hohen Bindungsenergien von  $E_b(c_1) = 54.4 \text{ eV}$  und  $E_b(c_3) = 56.0 \text{ eV}$ .

Durch die Reduktion der  $\text{LiCoO}_2$ -Proben verschiebt sich das Fermi-Niveau in Richtung Bandmitte, wodurch die Bindungsenergien erhöht werden. Die Emission von interkalierten Lithium bei etwa  $E_b(c_2) = 55.1 \text{ eV}$  wird weitgehend von den an der Oberfläche vorliegenden Phasen überdeckt, wie im Folgenden ausgeführt wird.

Unter diesen Bedingungen ist die Bildung von Lithiumoxiden, anders als bei der Oxidation in (a) und (b), wahrscheinlich durch die Zersetzung von  $\text{LiCoO}_2$  in Lithiumoxide und Kobaltoxide bzw. reduzierte Kobaltspezies zu erklären. Wie in der folgenden Diskussion des  $\text{Co}2p$ -Niveaus ausgeführt wird, führt die Zersetzung hier, bedingt durch den Verlust von Gittersauerstoff, zur Reduktion von Kobalt zu  $\text{Co}^{2+}$  und in (f) sogar zu metallischem Kobalt unmittelbar an der Oberfläche. Zur Veranschaulichung ist in Abbildung 10.9 eine Anpassung der einzelnen Li1s-Emissionen  $c_1$ – $c_3$  dargestellt. Für die Identifizierung der verschiedenen Lithiumspezies sei auf Kapitel 10.0.2 verwiesen.

## O1s-Niveau

Das O1s-Rumpfniveau von  $\text{LiCoO}_2$  setzt sich typischerweise aus einer Hauptemission (H) und seiner Schulterkomponente (S) auf Seiten höherer Bindungsenergien zusammen. Von van Elp *et al.* wurde eine Bindungsenergie von  $E_b(\text{H}) = 529.2 \text{ eV}$  veröffentlicht [46]. Die Autoren Dupin *et al.* berichteten Bindungsenergien zwischen  $E_b(\text{H}) = 529.2\text{--}529.4 \text{ eV}$  für variierte Präparationsbedingungen bei der Sputterdeposition. Für die Schulterkomponente wurden Bindungsenergien zwischen  $E_b(\text{S}) = 531\text{--}532 \text{ eV}$  angegeben [106].

Vergleicht man die O1s-Spektren der Referenz (c) mit denen der restlichen Präparationen, fällt vor allem die unterschiedlich ausgeprägte Schulterkomponente ins Auge. Neben den variierenden relativen Intensitäten von Hauptkomponente und Schulter, kann auch ein unterschiedlicher energetischer Abstand der Maxima beider Emissionen im Bereich von etwa  $\Delta E_b(\text{H-S}) = 2\text{--}3 \text{ eV}$  beobachtet werden. Tendenziell nimmt die Aufspaltung zwischen den Emissionen von oxidierten zu reduzierten Proben zu (Tabelle 10.4). Dies kann als Hinweis darauf betrachtet werden, dass die Schulteremission selbst mehrere Komponenten beinhaltet, deren Intensitäten in den unterschiedlichen Präparationen variieren. Bei niedrigen Temperaturen besitzt die Hauptkomponente zudem eine höhere Halbwertsbreite, insbesondere wenn bei einer sauerstoffarmen Präparation Carbonate auftreten.

Insgesamt können bei den in Abbildung 10.8 gezeigten Proben je nach Präparation in der O1s-Emission bis zu vier Komponenten unterschieden werden, die durch Fremdphasenbildung hervorgerufen werden. Die Hauptemission  $a_2$  bei  $E_b(a_2) = 528.6\text{--}529.5 \text{ eV}$  resultiert aus den Co–O-Bindungen der  $\text{CoO}_6$ -Oktaeder in der  $\text{LiCoO}_2$ -Struktur. Der Ursprung der Schulterkomponente ist anhand der zu dieser Thematik veröffentlichten Literatur nicht eindeutig zu klären. Als mögliche Ursachen werden an der Oberfläche vermutete Phasen diskutiert, wie Lithiumoxide ( $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{Li}_2\text{O}_2$  und  $\text{LiO}_2$ ) [180],  $\text{LiOH}$  [46] und  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  [187].

Exemplarisch ist eine Anpassung des O1s-Niveaus mit Voigt-Funktionen in Abbildung 10.9 gezeigt. Analog zum Li1s-Rumpfniveau gehen zusätzliche Komponenten bei höheren und niedrigeren Bindungsenergien relativ zur Hauptemission aus dieser Entfaltung hervor. Allerdings können hier die einzelnen Beiträge besser separiert werden, vor allem bedingt durch den deutlich höheren Wirkungsquerschnitt, aber auch durch den zum Teil größeren energetischen Abstand der Komponenten.

Die Schulterkomponente beinhaltet neben Beiträgen von Carbonaten auch  $\text{Li}_2\text{O}_2$

und  $\text{LiO}_2$ , während die Emission bei niedrigeren Bindungsenergien ( $\Delta E_b(c_1-c_2) = -0.7 \text{ eV}$ ) auf  $\text{Li}_2\text{O}$  zurück zuführen ist. Über die Analyse der Rumpfniveauspektren ist die Identifizierung allerdings nicht eindeutig, da die Komponenten teilweise energetisch überlagern. Hierzu ist eine genaue Analyse der Valenzbandregion erforderlich, da anhand charakteristischer Valenzbandemissionen einzelne orbitale Beiträge besser unterschieden werden können (vergleiche Abbildung 10.13). Für eine detaillierte Analyse der einzelnen Komponenten, auf deren Grundlage die Identifizierung erfolgte, sei an dieser Stelle wiederum auf Kapitel 10.0.2 verwiesen.

Eine sehr stark ausgeprägte O1s-Fremdphasenemission wurde für Probe (a) in Abbildung 10.8 beobachtet. Bei dieser Präparation traten große Mengen an sauerstoffhaltigen Lithiumverbindungen auf, wie an den nominellen Li:Co:O-Atomverhältnissen von 1.89:1:6.63 zu erkennen ist (Tabelle 10.4). Zudem weist diese Probe, verglichen mit (c), neben der sehr intensiven und breiten Li1s-Emission noch deutliche spektrale Änderungen im Valenzbandbereich und im Co2p-Niveau auf. Wie bei der folgenden Diskussion dieser Bereiche ausgeführt wird, beeinflusst die Bildung von Fremdphasen an der Oberfläche die gemessene elektronische Struktur im Valenzbandbereich drastisch.

Probe (b) zeigt im Vergleich zu (a) einen geringeren Anteil an Lithiumphasen. Die O1s-Schulter ist schwächer ausgebildet und die Stöchiometrie von 0.63:1:2.10 ist mit einer Lithiumdefizienz, aber einer sauerstoffreichen Oberfläche gleich zu setzen. Das Co2p-Spektrum ist hier zwischen der stark oxidierten Probe (a) und Präparation (c) einzuordnen.

Eine ähnliche Situation wird in den O1s-Spektren der reduzierten Schichten beobachtet. Die O1s-Emission setzt sich ähnlich wie in Probe (b) aus einer Haupt- und einer deutlichen Schulterkomponente auf Seiten höherer Bindungsenergien zusammen. Wie bereits erwähnt, nimmt der relative Abstand beider Komponenten von (b)  $\Delta E_b = 1.80 \text{ eV}$ , (d) und (e)  $\Delta E_b = 2.25 \text{ eV}$  und (f)  $\Delta E_b = 2.70 \text{ eV}$  merklich zu.

Insgesamt wurde neben der generellen Lithiumdefizienz an der Oberfläche der reduzierten Schichten auch eine Sauerstoffverarmung festgestellt (Tabelle 10.4). Mit der Bildung von Sauerstoffdefekten geht die Reduktion von Kobalt einher ( $\text{Co}^{3+} \rightarrow \text{Co}^{2+}$ , siehe anschließende Co2p-Diskussion). Diese Reduktion der Oberfläche bewirkt womöglich eine Änderung der oktaedrischen Sauerstoffkoordination der Kobaltionen ( $\text{Co}^{3+}$ ) zu einer eher tetraedrischen, wie beispielsweise im Falle der  $\text{Co}^{2+}$ -Ionen in  $\text{CoO}$  oder den Spinellen  $\text{Co}_3\text{O}_4$  und  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  [188, 189].

Dieser Effekt könnte die beobachtete Verringerung der Bindungsenergie der O1s-

Hauptkomponente zur Folge haben, da mit der Reduktion des Materials eine Verschiebung der Emissionen zu höheren Bindungsenergien zu erwarten ist, die auch für das Li1s-Niveau, die O1s-Schulter und den Fremdphasenemissionen im Valenzband ( $E_b = 6.5 \text{ eV}$  und  $10 \text{ eV}$ ) beobachtet wird. Die Situation im Co2p-Niveau ist hier auf Grund der zusätzlichen Komponenten nicht eindeutig. Ein weiterer Hinweis liegt in der leichten Asymmetrie der O1s-Hauptemission von Präparation (d), die auf zwei Komponenten hindeutet. Das Co2p-Spektrum besitzt hier etwa gleichstark ausgeprägte  $\text{Co}^{3+}$ - ( $d_6$ ,  $+9.5 \text{ eV}$ ) und  $\text{Co}^{2+}$ -Satelliten ( $d_5$ ,  $+6.0 \text{ eV}$ ). Von Chuang *et al.* wurde allerdings bei der PES Untersuchung von CoO und  $\text{Co}_3\text{O}_4$  für beide Oxide eine identische O1s-Bindungsenergie von  $E_b(\text{H}) = 529.5 \text{ eV}$  ermittelt [190]. Auch van Elp *et al.* berichteten identische Bindungsenergien für  $\text{Co}_3\text{O}_4$ - und  $\text{LiCoO}_2$ -Pulverproben, die mit  $E_b(\text{H}) = 529.2 \text{ eV}$  angegeben wurden [46]. Denkbar ist hier auch die bevorzugte Entfernung von Gittersauerstoff aus  $\text{LiCoO}_2$  in (e) und (f), die wie bereits erwähnt zur Bildung reduzierter Kobaltverbindungen führt und wiederum mit der Bildung von Lithiumoxiden begleitet ist. Unter Umständen wird der frei werdende Sauerstoff teilweise bei der Zersetzung von  $\text{LiCoO}_2$  durch Lithium in Peroxid- oder Carbonatverbindungen gebunden (vergleiche Bildungsenthalpien in Tabelle 10.2). Hierfür spricht auch die in den Spektrum der  $\text{Ar}^+$ -ionengeätzten Probe (f) beobachteten Bindungsenergie Differenz zwischen O1s-Haupt- und -schulterkomponente von  $\Delta E_b = 2.70 \text{ eV}$ . Letztere ist identisch mit der in Kapitel 10.0.2 ermittelten Differenz zwischen Lithiumoxid und Lithiumcarbonaten (Abbildung 10.2 auf Seite 139). Die Stöchiometrie dieser Probe belegt zudem einen signifikant erhöhten Kobaltanteil an der Oberfläche (Verhältnis von Li:Co:O wie 0.28:1:0.89).

Anhand winkelabhängiger Messungen konnte belegt werden, dass diese Phasen an der Oberfläche vorliegen (Abbildung 10.20 auf Seite 176,  $(100^\circ\text{C}/3:1)$ ). Wie in dieser Darstellung eindeutig zu erkennen ist, nimmt die relative Intensität der Schulterkomponente drastisch zu, wenn der Winkel zwischen Analysator und Probenoberfläche von  $45^\circ$  auf  $15^\circ$  verkleinert wird. Allerdings zeigt sich bei der zweiten Messung in diesem Beispiel ( $500^\circ\text{C}/3:1$ ) noch immer eine schwache, aber sehr breite Emission, die zu höheren Bindungsenergien hin ausläuft. Eine Verunreinigungsphase kann ausgeschlossen werden, da das sehr oberflächenempfindliche HeII VB-Spektrum ( $<10\text{\AA}$ ) keine der dafür charakteristischen Emissionsstrukturen aufweist, die Emission aber im XP O1s-Spektrum ( $<40\text{\AA}$ ) sichtbar ist. Dies kann anhand der Spektren von Probe (c) in den Abbildungen 10.8 (O1s) und 10.12 (HeII VB)

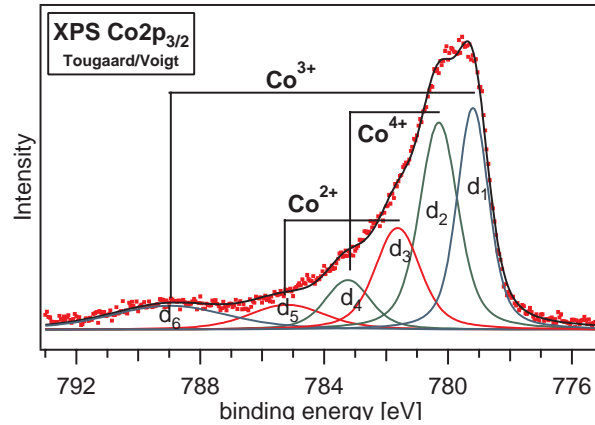
nachvollzogen werden.

Diese Komponente kann von Sauerstoffdefekten an der Oberfläche oder Defektstrukturen an Korngrenzen herrühren [46]. Nach Jiménez *et al.* besitzt die Co-O-Bindung niedrig-kordinierter Sauerstoffatome in speziellen Positionen oder Domänen eine höhere Kovalenz [191]. Auch Jeng *et al.* wiesen auf eine defektinduzierte Erhöhung der Kovalenz in CoO hin [79]. Berücksichtigt man die vernachlässigbare Winkelabhängigkeit, ist aber auch die Formation eines Defektbandes im Volumen oder eine Satellitenanregung denkbar. Ob ein *shake-up* Prozess oder ein Defektband einen Beitrag zu dieser Emission liefert, konnte nicht eindeutig geklärt werden. Cluster-Rechnungen von Eskes *et al.* an  $\text{Cu}_2\text{O}_7$ - und  $\text{Cu}_2\text{O}_8$ -Einheiten mit einem am Sauerstoff lokalisierten Loch lieferten schwache und breite Schulteremissionen im simulierten O1s-PE Spektrum [192]. Ein L-M-Lochtransfer von  $\text{O}2\text{p} \rightarrow \text{Co}3\text{d}$  kann zur Bildung eines Lochbandes führen.

Als *shake-up* Prozess käme eine Anregung eines Co3d-Elektrons in unbesetzte Zustände in Frage. Eine Anregung über erfordert eine etwas zu hohe Energie, berücksichtigt man den in der Literatur gegebenen Wert der Energielücke von  $E_g = 2.7 \text{ eV}$  [46]. Da das Maximum des spektralen Co3d-Anteils ca.  $0.7 \text{ eV}$  unterhalb des Valenzbandmaximums liegt und die *shake-up*-Emission folglich bei  $\Delta E_b = 3.40 \text{ eV}$  statt bei etwa  $\Delta E_b(a'_3) = 1.70 \text{ eV}$  zu finden sein müsste (vergleiche Abbildung 10.9). Die in dieser Studie experimentell bestimmte Bandlücke der  $\text{LiCoO}_2$ -Schichten beträgt jedoch nur  $1.5 \text{ eV}$  (Abschnitt 12.4.4), wodurch sich eine Energiedifferenz von  $2.2 \text{ eV}$  ergibt. Beachtet man, dass eine Anregung auch in Defektzustände an der Leitungsbandkante stattfinden könnte, was die erforderliche Anregungsenergie geringer ausfallen ließe, so ist ein solcher Prozess durchaus denkbar. Röntgenabsorptionsmessungen (XANES) weisen zudem auf das Vorliegen derartiger Zustände hin (Abschnitt 12.4). Allerdings ist die Überprüfung einer Intensitätskorrelation zwischen der O1s-Schulter und der Co3d-Valenzbandemission nicht möglich, da im Falle von Oberflächenverunreinigungen die Schulter an Intensität verliert und die Co3d-Emission gedämpft wird.

## Co2p-Niveau

Das Spektrum der Co2p-Rumpfniveaumission besitzt eine komplexe Struktur, bestehend aus den Spin-Bahn-aufgespaltenen  $\text{Co}2\text{p}_{3/2}$ - und  $\text{Co}2\text{p}_{1/2}$ -Hauptemissionen mit jeweils einer breiten Satellitenstruktur auf Seiten höherer Bindungsenergien.



**Abbildung 10.10:** Entfaltung der Komponenten des  $\text{Co}2p_{3/2}$ -Rumpfniveaus. Die drei Komponenten der Hauptemission ( $d_1$ – $d_3$ ) sind jeweils begleitet von Satellitenemissionen ( $d_4$ – $d_6$ ), hervorgerufen durch unterschiedliche Abschirmungen des photoinduzierten Lochzustandes auf Grund von Ladungstransfereffekten.

Der Hauptkomponente der  $\text{Co}2p_{3/2}$ -Emission resultiert aus den in  $\text{LiCoO}_2$  vorliegenden  $\text{Co}^{3+}$ -Ionen [106, 185]. Daneben werden abhängig von den Präparationsbedingungen abweichende nominelle Oxidationszustände der Kobaltionen beobachtet. Für reduzierende und oxidierende Bedingungen treten deutliche Anteile von  $\text{Co}^{2+}$ - und  $\text{Co}^{4+}$ -Ionen bzw. in (f) auch  $\text{Co}^0$  verschoben um  $\Delta E_b = \pm 1.1 \text{ eV}$  verglichen mit der  $\text{Co}^{3+}$ -Emission auf. Die unterschiedlichen Oxidationszustände und damit die chemische Zusammensetzung der Schichten spiegeln sich auch in der Satellitenstruktur wider. Zwei Satellitenemissionen können bei  $\Delta E_b = +6.0 \text{ eV}$  und  $\Delta E_b = +9.5 \text{ eV}$  relativ zur  $\text{Co}^{3+}$ -Hauptkomponente beobachtet werden. Der Ursprung der Satelliten resultiert aus Endzustandseffekten (*final-state*), nämlich der für die einzelnen  $\text{Co}2p$ -Emissionen unterschiedlichen Abschirmung des photoinduzierten Lochzustandes durch eine andere Verteilung der Ladungsdichte. Eine Anpassung ist in Abbildung 10.10 gezeigt. Ein Beitrag von Augeremissionen zum mit  $\text{Al-K}\alpha$  angeregten  $\text{Co}2p_{3/2}$ -Spektrum konnte durch Variation der Anregungsenergie (SXPS) ausgeschlossen werden.

Von Oku *et al.* konnte gezeigt werden, dass sich Kobalt in  $\text{LiCoO}_2$  diamagnetisch verhält [80]. Von daher wurde von van Elp *et al.* ein *low-spin*-Zustand der  $\text{Co}^{3+}$ -Ionen angenommen. Für den Grundzustand von  $\text{LiCoO}_2$  mit  $\text{Co}^{3+}$ -Ionen in der *low-spin*-Konfiguration ( $S=0$ ) wurde von den Autoren ein gemischter Charakter der Wellenfunktion  $\Psi_{GS} = \alpha |d^6\rangle + \beta |d^7L\rangle + \gamma |d^8L^2\rangle$  vorgeschlagen ( $L$  steht hier für ein Ligandenloch) [46]. Dieser CI-Ansatz (*configuration-interaction*) stellt eine

Möglichkeit dar, die Kovalenz der Co–O-Bindung zu beschreiben (siehe auch Abschnitt 3.3.3).

Galakhov *et al.* haben eine Abhängigkeit der Co2p-Spektren von der Stöchiometrie unterschiedlich behandelter LiCoO<sub>2</sub>-Proben beobachtet. Über den Vergleich mit Referenzmaterialien, wie CoO, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> und Co-Metall, wurde ausgehend von van Elps Berechnung des Grundzustandes eine Zuordnung der spektralen Beiträge zu den Elektronenkonfiguration vorgeschlagen.

Der Charakter der 2p<sup>3/2</sup>- und 2p<sup>1/2</sup>-Hauptlinien von stöchiometrischen LiCoO<sub>2</sub> ist nach Galakhov *et al.* dominiert von einer 2p<sup>5</sup>3d<sup>7</sup>L-Endzustandskonfiguration. Den Autoren zufolge entstammen die jeweiligen, durch Ladungstransfereffekte hervorgerufenen Satelliten bei  $\Delta E_b(d_6) = +9.5$  eV den 2p<sup>5</sup>3d<sup>6</sup> und 2p<sup>5</sup>3d<sup>8</sup>L<sup>2</sup> Konfigurationen [185].

Die sauerstoffdefizienten (reduzierten) Proben LiCoO<sub>2- $\delta$</sub>  (d)–(f) zeigen zum einen eine Verschiebung des Co2p-Maximums zu höheren Bindungsenergien, zum anderen tritt ein weiterer Satellit bei  $\Delta E_b(d_5) = +6.0$  eV auf, dessen Intensität von (d) nach (e) mit steigendem  $\delta$  zudem deutlich zunimmt. Dieser  $\Delta E_b = +6.0$  eV Satellit wurde von Galakhov *et al.* durch das Vorliegen von Co<sup>2+</sup>-Ionen erklärt [185]. Dem entgegen führten Dupin *et al.* den Ursprung dieses Satelliten auf Co<sup>4+</sup>-Ionen zurück [106]. In den oxidierten Proben (a) und (b) wird mit der Co<sup>4+</sup>-Komponente allerdings lediglich der  $\Delta E_b(d_6) = +9.5$  eV Satellit beobachtet, jedoch nicht der  $\Delta E_b(d_5) = +6.0$  eV. Unklarheit besteht auch bei der Zuordnung der Co<sup>2+</sup>- und Co<sup>4+</sup>-Komponenten zu den Emission bei höheren bzw. niedrigeren Bindungsenergien relativ zur Co<sup>3+</sup>-Komponente. Die relative Lage für die Co<sup>4+</sup>-Komponente wurde von Dupin *et al.* ebenfalls größeren Bindungsenergien zugeordnet [106]. Marco *et al.* ordneten allerdings in der Spinellverbindung NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> die Co<sup>2+</sup>-Spezies diesem Bereich zu [189]. In dieser Verbindung nehmen Ni- tetraedrisch und Co-Ionen oktaedrisch und tetraedrisch koordinierte Gitterplätze ein. Auch hier wurde der  $\Delta E_b = +6.0$  eV Satellit mit Co<sup>2+</sup>-Ionen korreliert. Langell *et al.* ordneten bei der PES-Analyse des Spinells Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> den Co<sup>3+</sup>- und Co<sup>4+</sup>-Kationen Bindungsenergien von  $E_b = 779.6$  eV bzw. 780.5 eV zu [188]. Wie bereits in der Diskussion der O1s-Rumpfniveaus angedeutet, liegen die Kobaltionen in unterschiedlichen Sauerstoffkoordinationen vor, somit erklärt sich, dass sowohl Co<sup>2+</sup> und Co<sup>4+</sup> bei höheren Bindungsenergien liegen als Co<sup>3+</sup> (siehe Abschnitt 10.1.3) .

Ein Vergleich der Emissionsstrukturen von LiCoO<sub>2</sub> (c) mit der reduzierten Probe (e) (und (f)) macht Unterschiede in der elektronischen Struktur deutlich. Die Halb-



wertsbreiten der Hauptemissionen sowie die Intensität der +9.5 eV bzw. +6.0 eV-Satelliten variieren. Das Co2p-Spektrum von LiCoO<sub>2</sub> zeigt nur relativ schwach ausgeprägte Satelliten und die Hauptemissionen besitzen analog zu der 3d-Valenzbandemission geringe Halbwertsbreiten, bedingt durch den nicht-entarteten Grundzustand (Abbildung 10.8).

Anders stellt sich die Situation in Spektrum (d) dar. Sowohl die Halbwertsbreite der Hauptemission, als auch die Intensität des +6.0 eV-Satelliten ist hier höher. Bei dieser Präparation liegt ein hoher Anteil an Co<sup>2+</sup>- neben den Co<sup>3+</sup>-Ionen des LiCoO<sub>2</sub> vor. In Präparation (e) mit großem Co<sup>2+</sup>-Anteil ist die Satellitenintensität am höchsten. Die Spektren besitzen zudem große Ähnlichkeit mit denen von Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> bzw. CoO [188].

In den Co2p-Spektrum von Probe (f) kommt eine intensive Emission d<sub>0</sub> bei niedrigeren Bindungsenergien relativ zur Co<sup>3+</sup>-Emission hinzu. Diese Komponente ist vermutlich metallischem Kobalt (Co<sup>0</sup>) zu zuordnen, worauf die Valenzbandspektren hindeuten, die im Folgenden diskutiert werden. In den VB-Spektren wurde für diese Probe eine Fermi-Kante beobachtet, die auf metallisches Verhalten schließen lässt (Abbildung 10.11). Die hohe Intensität dieser Komponente in XPS lässt sich damit erklären, dass diese Phase nur an der unmittelbaren Oberfläche vorliegt. Aus der Auswertung der nominellen Stöchiometrie geht für diese Präparation zudem ein stark erhöhter Kobaltanteil hervor.

Auf Basis dieser Beobachtungen und der Messreihen im folgenden Abschnitt (Vergleiche Abbildungen 10.10 auf Seite 156 sowie 10.19 auf Seite 175) wurden die Komponenten der Hauptemission und die der Satellitenemissionen den verschiedenen Oxidationszuständen des Kobalts zugeordnet. Die Komponenten d<sub>1</sub> und d<sub>2</sub> stammen demnach von Emission der quasi-oktaedrisch koordinierten Co<sup>3+</sup>- und Co<sup>4+</sup>-Ionen, in denen das *core-hole* durch den L–M-Lochtransfer abgeschirmt ist. Der zugehörige +9.5 eV-Satellit d<sub>6</sub> der Co<sup>3+</sup>-Ionen und der nicht sehr intensive Co<sup>4+</sup>-Satellit d<sub>4</sub> resultieren hingegen aus einer schwächeren Abschirmung auf Grund einer anderen Ladungsdichteverteilung. Die Emission der Co<sup>2+</sup>-Ionen d<sub>3</sub> liegt bei höheren Bindungsenergien auf Grund der tetraedrischen Koordination dieser Defektspezies. Für reduzierende Bedingungen tritt mit der Zunahme der d<sub>3</sub>-Emission der intensive +6 eV-Satellit d<sub>5</sub> auf. Bei starker Reduktion der Schicht kommt bei niedrigeren Bindungsenergien die Emission d<sub>0</sub> hinzu, mit metallischem Verhalten (FWHM 0.6 eV, Fermi-Kante).

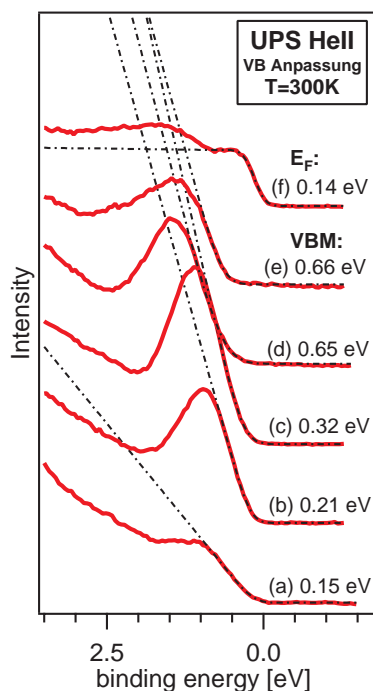
## Folgerungen

Insgesamt wird deutlich, dass bei oxidischen Materialien wichtige Informationen über die elektronische Struktur dieser Systeme aus den XP Spektren der *core-level*-Emissionen abgeleitet werden können. Die komplexen 2p-Spektren von Kobalt unterscheiden sich offensichtlich in den Strukturen der Haupt- und den Satellitenemissionen, abhängig von dem jeweiligen Anteilen der Komponenten mit (nominellen) Oxidationszuständen von +II bis +IV bzw. metallischem Kobalt.

Zusammenfassend zeichnet sich anhand der Analyse der Rumpfniveauspektren folgendes Bild ab: Verändert man die Präparationsbedingungen ausgehend von denen einer stöchiometrischen  $\text{LiCoO}_2$ -Schicht in Richtung oxidierender bzw. reduzierender Bedingungen, so kommt es zur Bildung von Fremdphasen an der Oberfläche und zur Abweichungen von der Sollzusammensetzung der darunterliegenden  $\text{LiCoO}_2$ -Schichten, wodurch auch die elektronische Struktur des Materials verändert wird. Die Reduktion des Materials findet durch den Verlust an Gittersauerstoff statt, der die Bildung von  $\text{Co}^{2+}$ -Ionen zur Folge hat. Unter stark reduzierenden Einfluss kommt es scheinbar zu einer Phasentrennung von  $\text{LiCoO}_2$  in  $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_{2-\delta}$  und Co- bzw. Li-Oxiden. Die extremen Bedingungen beim  $\text{Ar}^+$ -Ionenätzen führen sogar zur Beobachtung von  $\text{Co}^0$  in den Spektren. Diese (Zersetzungs-)Reaktion bewirkt auch eine Segregation von Lithiumverbindungen an die Oberfläche. Scheinbar verlässt Lithium zusammen mit Sauerstoff das  $\text{LiCoO}_2$ -Gitter. Neben  $\text{LiCoO}_{2-\delta}$  bzw.  $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_{2-\delta}$  liegt bei einer solchen Präparationsbedingungen vermutlich  $\text{CoO}$  und  $\text{Co}_3\text{O}_4$  zusammen mit Lithiumoxiden bzw. -carbonaten vor. Die Bildung von lithiumarmen Phasen konnte mit den XRD- und Raman-Analysen bestätigt werden (Kapitel 8).

Unter oxidierenden Bedingungen wird die Carbonatbildung hingegen unterdrückt, da die Kohlenstoffverbindungen vor allem bei hohen Temperaturen vermutlich zu  $\text{CO}_x$  abreagieren. Allerdings treten auch hier Lithiumoxide an der Oberfläche auf. Die Lithiumoxidbildung hat eine teilweise Deinterkalation zur Folge. Somit liegt in diesem Falle neben  $\text{LiCoO}_2$  an der Oberfläche ein merklicher Anteil an  $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$  mit nominellen  $\text{Co}^{4+}$ -Ionen vor ( $|3d^6L\rangle$  bzw.  $|3d^5\rangle$ ; s.u.).

Insgesamt weisen die Rf gesputterten Schichten zumindest an der Oberfläche eine leichte Lithiumarmut auf, selbst wenn keine Verunreinigungsphasen gebildet wurden. Allerdings kann dies auch von der ungenauen Bestimmung des Lithiumanteils herrühren.

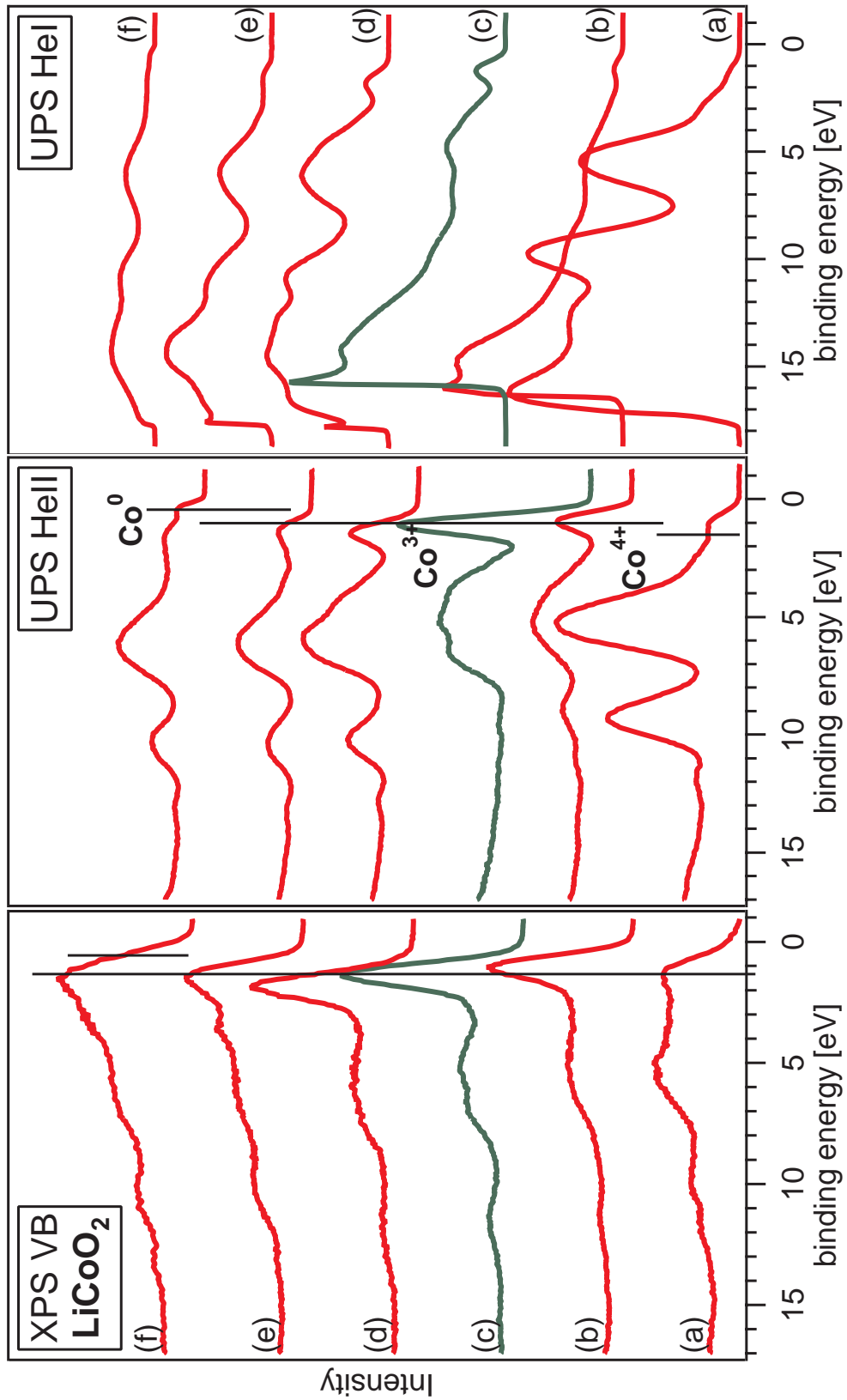


**Abbildung 10.11:** Anpassung der Valenzbandspektren zur Bestimmung des Valenzbandmaximums bzw. im Falle von Probe (f) der Fermi-Kante. Die ermittelten Werte unterliegen einem Fehler von  $\Delta = \pm 0.15$  eV unter Berücksichtigung der Analysatorauflösung und der Linienbreite der HeII Strahlung.

### 10.1.2 Analyse des Valenzbandbereichs

Die Valenzbandspektren sind von entscheidender Bedeutung bei der Analyse der elektronischen Struktur. In diesem Bereich werden Elektronen spektroskopiert, die den größten Beitrag zur chemischen Bindung liefern. In Oxiden geben die relativen Lagen und Strukturen der Sauerstoff- und Kationenbänder Aufschluss über die Wechselwirkung und Hybridisierung der einzelnen Orbitale.

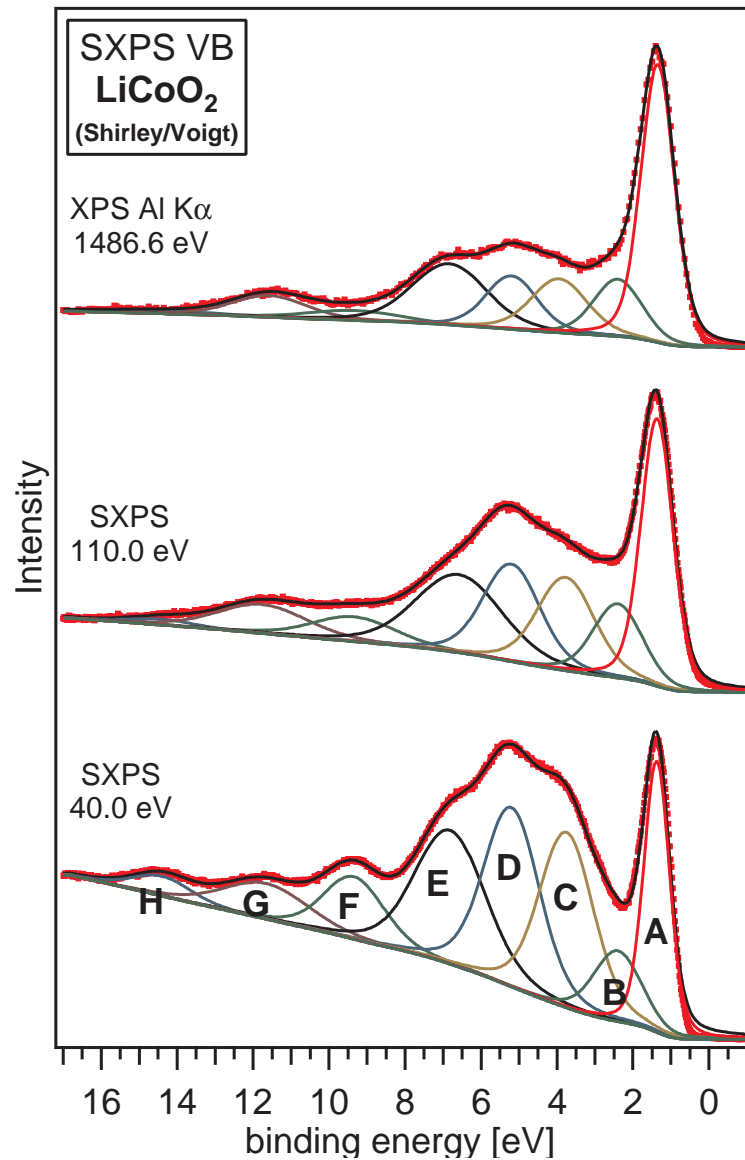
Die Verwendung der unterschiedlicher Laborquellen für die Anregung erlaubt hier eine eingeschränkte Variation der Wirkungsquerschnitte wie auch der Oberflächenempfindlichkeit. Die Austrittstiefe der Elektronen ist bei der HeII Anregung mit  $< 10 \text{ \AA}$  geringer als bei der XP Anregung mit  $< 40 \text{ \AA}$  (Tabelle 6.2.1 auf Seite 73). Die XP Valenzbandspektren zeigen auf Grund der unterschiedlichen Anregungswahrscheinlichkeiten der O-, Co- und Li-Orbitale vornehmlich die Co3d-artigen Zustände, wohingegen die HeII VB-Anregung besonders empfindlich gegenüber den O2p-abgeleiteten Zuständen ist. Die Wirkungsquerschnitte der Photoionisation „freier“ Atome wurden von Yeh und Lindau berechnet und wurden für die-



**Abbildung 10.12:** Valenzbandspektren der Präparationen (a)–(f) zwischen oxidierenden und reduzierenden Bedingungen (siehe Tabelle 10.3). Die XP Spektren geben vor allem den kobaltartigen Anteil (3d) der VB DOS wieder, die UP HeII-Spektren sind hingegen empfindlicher gegenüber der O2p-Zustandsdichte. Aus den UPS HeI Messungen wurde die jeweilige Austrittsarbeit  $\Phi$  bestimmt.

se Diskussion herangezogen [179]. Der Verlauf der Wirkungsquerschnitte der das Valenzband dominierenden Co3d- und O2p-Orbitale ist in Abbildung 11.4 auf Seite 188 in Abhängigkeit von der Energie der anregenden Strahlung dargestellt.

Vergleicht man das XP-Spektrum von LiCoO<sub>2</sub> mit dem He-angeregten, fallen die



**Abbildung 10.13:** Gezeigt ist eine Anpassung der Valenzbandemissionen von (S)XPS Messungen mit Voigt-Funktionen. Der Untergrundabzug erfolgte mit der Shirley-Funktion. Für die Anregung der Photomission wurden Energien von  $h\nu = 40$  eV,  $h\nu = 110$  eV und  $h\nu = 1486.6$  eV verwendet.

deutlich unterschiedlichen relativen Intensitäten der einzelnen Bänder auf. Die stark

kobaltartigen Zustände konzentrieren sich in den Strukturen am Valenzbandmaximum. Für die Referenzpräparation (c) ist eine dominante Emission bei  $E_b(A) = 1.3 \text{ eV}$  zu erkennen, die von Co3d-artigen Zuständen herrührt. Diese Emission besitzt eine auffällig geringe Halbwertsbreite von  $\text{FWHM} = 1.1 \text{ eV}$ , wiederum typisch für die *low-spin*-Konfiguration der  $\text{Co}^{3+}$ -Ionen. Dies resultiert nach Kemp und Cox aus dem  $^1A_1$  Grundzustand in oktaedrischer Umgebung der nur einen Übergang in den  $^2T_2$ -Zustand erlaubt [193]. Im Bereich von  $E_b(C-E) = 3-8 \text{ eV}$  folgt ein breites Band bestehend aus Emissionen, die einen ausgeprägten O2p-Charakter besitzen. In Abbildung 10.13 ist eine Anpassung der Valenzbandregion in XPS Al-K $\alpha$  und *Soft*-XPS (SXPS) Messungen für Photonenenergien von 40, 110 und 1486.6 eV dargestellt.

Durch Berücksichtigung der Intensitätsabhängigkeiten der einzelnen Valenzbandkomponenten und durch den Vergleich mit DFT-Bandstrukturrechnungen<sup>5</sup> von Czyzyk *et al.* [47] konnte der orbitale Ursprung dieser Emissionen in erster Näherung bestimmt werden. In Abbildung 10.14 sind die Beiträge der einzelnen Orbitale zu den Valenzbändern schematisch dargestellt. Dem Diagramm sind die erhaltenen Besetzungszahlen sowie Bandbreiten zu entnehmen.

Die Valenzbandkomponenten A und B werden den Co3d-artigen Anteilen zugerechnet, da die relativen Intensitäten im Vergleich zu den übrigen Emissionen mit steigender Anregungsenergie deutlich zunehmen<sup>6</sup>. Diese Emissionen wurden deshalb unter Berücksichtigung ihrer energetischen Lage einem  $t_{2g}$ -Ursprung zugeordnet. Im unverzerrten oktaedrischen Ligandenfeld sind die  $t_{2g}$ -Zustände eigentlich nichtbindend, sofern nur O2p-Ligandenorbitale betrachtet werden. Czyzyk *et al.* wiesen allerdings darauf hin, dass in  $\text{LiCoO}_2$  Li- und O-Zustände mit niedrigerer Symmetrie existieren, was zusammen mit der gebrochenen Translationssymmetrie dazu führt, dass bindende  $t_{2g}$ -Bänder mit kovalenten Anteil entstehen [47]. Trotz der niedrigeren Symmetrie des Kobaltgitterplatzes, auf Grund des verzerrten  $\text{CoO}_6$ -Oktaeders ( $^5D_{3d}$ ), wurde von den Autoren zur vereinfachten Darstellung der orbitalen Beiträge zur Bandstruktur die  $O_h$ -Punktgruppe verwendet.

Ferner geht Komponente C aus Orbitalen mit  $t_{1u}$ -Symmetrie hervor, mit vornehmlich O2p-Charakter. Die Emission D resultiert aus hybridisierten O2p-Co3d- $e_g$ -Zuständen. Beide Emissionen zeigen mit zunehmender Photonenenergie wesentlich

<sup>5</sup>LSDA-LSW DFT, *local spin density approach - local spin wave*

<sup>6</sup>Der kobaltartige Charakter beider Emissionen wird auch durch ResPES/CIS-Messungen (Kapitel 11.1.3) und die SXPS/XAS-Untersuchung elektrochemisch deinterkalierter Proben bestätigt (Kapitel 12.6.1).

geringere relative Intensitäten relativ zu den kobaltartigen Komponenten A und B. Für diese Zustände im Zentrum des 6 eV-Sauerstoffbandes wurden von Czyzyk *et al.* ein besonders ausgeprägter kovalenter Charakter erhalten.

Galakhov *et al.* verglichen XPS-Valenzbandmessungen ebenfalls mit den theoretischen Analysen von Czyzyk *et al.* [47]. Als Kriterium für den orbitalen Ursprung der Emissionen dienten hier allerdings Co L $\alpha$ - und O K $\alpha$ -Röntgenemissionsspektren (XES) [185]. In der Anpassung wurden die 3d-Anteile von den Autoren ebenfalls den Emissionen A und B zugeordnet. Die O2p-abgeleiteten Zustände liefern den größten spektralen Beitrag um  $E_b=5$  eV, worauf über den Vergleich mit XE-Messungen geschlossen wurde. Die in den XE-Spektren energetisch eng zusammen liegenden Co- und O-Emissionsmaxima deuten auf eine starke Hybridisierung der Co3d- und O2p-Zustände hin.

Zusätzlich wurde Band E der Hybridisierung von Co4s-4p- ( $a_{1g}$  und  $t_{1u}$ ) mit O2p-Zuständen zugeordnet. Die Komponente G ist den Autoren zufolge eine Satellitenstruktur, die im von Czyzyk verwendeten LDA Ein-Teilchen-Modell nicht beschrieben werden kann<sup>7</sup>. Diese Emission bei 11.5 eV wird demnach durch ein nur schwach abgeschirmtes Co3d-Loch hervorgerufen (Endzustand:  $\langle 3d^5 \rangle$ ). Dieser Diskussion folgend, haben die Emissionen A–E ihren Ursprung in Zuständen, in denen der photoinduzierte Lochzustand (*core-hole*) auf Grund des L–M-Lochtransfers abgeschirmt ist (Endzustand:  $\langle 3d^6 L \rangle$ ).

Im von Galakhov *et al.* diskutierten XP Al-K $\alpha$  Spektrum treten die Komponenten F und H nicht auf. Diese Komponenten besitzen nur bei niedrigen Anregungsenergien im HeI–HeII-Regime einen merklich Beitrag zum Spektrum, was von daher für einen deutlichen O2p-Charakter ohne Co3d-Beimischungen spricht.

Der Verlauf der relativen Intensitäten der Emissionen F, G und H, die in den in den Messreihen der ResPES/CIS-Experimente (Kapitel 11) bei  $E_b = 9.5$ , 12.0 und 15 eV als Funktion der Anregungsenergie ( $20 \text{ eV} \leq h\nu \leq 120 \text{ eV}$ ) beobachtet werden konnten, spricht in gleicher Weise für einen ausgeprägten sauerstoffartigen Charakter.

Denkbar ist hier, dass es sich auf Grund der Bindungsenergie um eine Lithiumoxidemission handelt bzw. um Lithiumhydroxide. Letzteres ist insbesondere für Kom-

---

<sup>7</sup>Die Satellitenstruktur, die im verwendeten LDA Ein-Teilchen-Ansatz nicht wiedergegeben werden konnte, resultiert aus einem nicht oder nur schwach abgeschirmten Co3d-Loch. Dieser Lochzustand ist lokalisiert und bricht damit die Translationssymmetrie, wodurch dieser Zustand nicht mehr in der Bandtheorie zu beschreiben ist. Hier ist eine dynamische Viel-Teilchen-Betrachtung erforderlich.

ponente F anzunehmen, da die Bindungsenergie hierfür typisch wäre (siehe Kapitel 10.0.2). Es kann sich bei diesen Emissionen aber auch um eine Satellitenstruktur des Sauerstoffbandes handeln. Möglich wäre in diesem Fall ein *shake-up* Prozess aus dem Ligandenband in leere Kobaltzustände. Offensichtlich überdecken diese 2p-Emissionen den  $\langle 3d^6 L \rangle$ -Satelliten der Kobaltzustände G bei niedrigen Photonenenergien; sie sind aber bei Energien im Al-K $\alpha$  Regime nicht mehr im Spektrum vorhanden.

Die hier beschriebenen Verfahren der Analyse von Valenzbandzuständen anhand der PI-Wirkungsquerschnitte oder über den Vergleich mit XES-Messungen sind nur eingeschränkt für die Bestimmung der orbitalen Beiträge anwendbar. Zwar lassen sich mit Hilfe der theoretischen Untersuchungen die beteiligten Orbitale identifizieren und tendenziell einen O2p-/Co3d-Charakter zuordnen, jedoch ist diese Beschreibung nicht eindeutig bzw. quantitativ. Zum einen sind in beiden Fällen die exakten Wirkungsquerschnitte nicht bekannt, zum anderen ist die Energieauflösung in den XE-Spektren, die eine Faltung der DOS des ionisierten Rumpfniveaus und der PDOS der Valenzbandzustände darstellen ( $\Delta l = \pm 1$ ), nicht so gut wie in der PES.

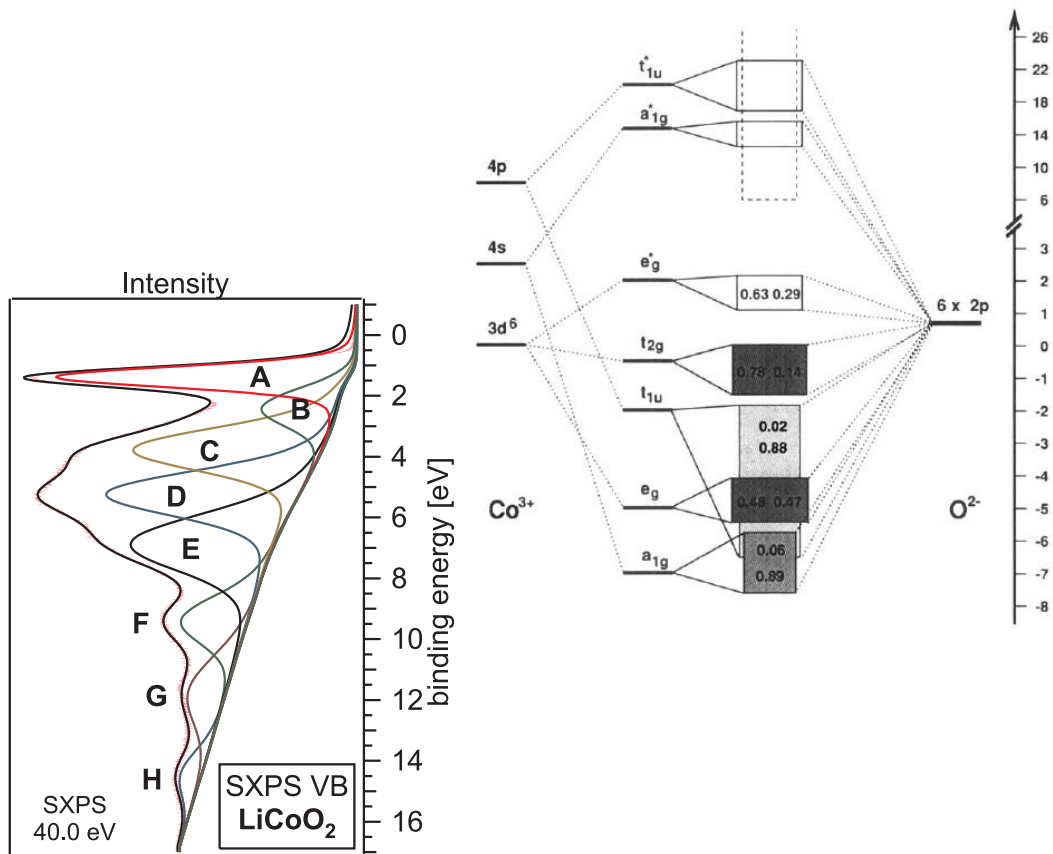
Die spektrale Separation der Valenzbandemissionen anhand ihres orbitalen Charakters gelingt besser mittels resonanter Photoelektronenspektroskopie (ResPES) direkt aus den erhaltenen Daten. Dieses Experiment, in dem die Resonanz von lediglich kobaltartigen Zuständen für die Trennung von O2p- und Co3d-Emissionen genutzt wurde, wird in Kapitel 11 ausführlich behandelt.

## Fremdphasen und elektronische Struktur

In den UP-Valenzbandspektren von LiCoO<sub>2</sub>-Pulverproben wurden von Kemp *et al.* fünf eng beieinander liegende Bänder bei  $E_b = 1.2, 4.8, 7.3, 10.9$  und  $13.8$  eV beobachtet, die der elektronischen Struktur von LiCoO<sub>2</sub> zugerechnet wurden [193]. Allerdings handelte es sich, außer bei der Emission  $E_b = 1.2$  eV, um Emissionen die durch die Oberflächenkontaminationen durch Lithiumverbindungen hervorgerufen wurden (siehe Kapitel 10.0.2). Von den Autoren wurden die Emissionen bei 4.8 und 7.3 eV als Sauerstoffemissionen einer Kochsalzstruktur gedeutet, mit „Satelliten“ bei 10.9 und 13.8 eV.

Diese Strukturen sind auch mehr oder weniger stark ausgeprägt in den UP Spektren der Präparationen (a), (b) und (d)–(f) zu erkennen (Abbildung 10.12). Hinge-





**Abbildung 10.14:** Gegenübergestellt sind eine SXPS Messung des Valenzbands und ein Diagramm zur Darstellung der Orbitalbeiträge zu den einzelnen Bändern nach Czyzyk *et al.* [47]. Die Zahlen geben die Anteile der  $\text{Co}3d$ -,  $4s$ - und  $4p$ -Zustände sowie der  $\text{O}2p$ -Zustände an. Im Bereich des Leitungsbandes liefern auch Li-Zustände einen merklichen Beitrag (gestrichelt).

gen ist die Intensität der  $\text{Co}3d$ -Emission am Valenzbandmaximum und des breiten Sauerstoffbandes hier durch die Oberflächenphasen deutlich abgeschwächt. Diese Messungen sind als Superposition der Emissionen von Fremdphasen und  $\text{LiCoO}_2$  zu verstehen. Die sehr geringe PE Austrittstiefe der HeII-Spektren zusammen mit Fremdphasen an der Oberfläche erlauben keine Aussagen über die elektronische Struktur von  $\text{LiCoO}_2$ . Die Lage des Valenzbandmaximums wurde aber dennoch aus diesen Daten extrahiert, da die Auflösung der UP-Spektren besser ist als die der XP (siehe Tabelle 6.2.1 auf Seite 73) und im diesem Bereich praktisch nur Kobaltzustände einen Beitrag liefern.

Neben den genannten Gründen ist eine Interpretation der HeI-Emissionsstrukturen zusätzlich durch die nahe liegende Sekundärelektronenkante erschwert. Diese Mes-

sungen dienten lediglich für die Bestimmung der Austrittsarbeiten, die in Tabelle 10.4 aufgeführt sind. Die Austrittsarbeiten liefern einen Hinweis auf Oberflächenkontaminationen. Anhand dieser Daten ist zu erkennen, dass Probe (c) die größte Austrittsarbeit besitzt, mit einem für  $\text{LiCoO}_2$  typischen Wert von  $\Phi = 5.3 \text{ eV}$ . Niedrigere Werte um  $\Phi = 3.5 \text{ eV}$  sind wiederum charakteristisch für Verunreinigungen durch Lithiumverbindungen (Kapitel 10.0.2) oder Kobaltoxide.

Anders stellt sich die Situation in XP Al  $K\alpha$ -Spektren der Valenzbandregion dar. Bei diesen Photonenenergien sind die Messungen besonders empfindlich gegenüber kobaltartigen Zuständen und die Photoelektronen besitzen darüberhinaus eine größere Austrittstiefe. Hier können wichtige Informationen über die Elektronenkonfiguration der Co-Ionen erhalten werden. Abhängig vom Oxidationszustand und der Spin-Konfiguration ist eine andere Multiplettaufspaltung zu erwarten (siehe Kapitel 3.3.3), die sich in den Spektren widerspiegelt.

Die VB-Zustandsdichten der Proben mit deutlichen  $\text{Co}^{2+}$  bzw.  $\text{Co}^{4+}$ -Anteil (a), (e) und (f) sind über einen relativ großen energetischen Bereich aufgeweitet und die Co3d-Zustände am Valenzbandmaximum sind weniger deutlich von den O-Bändern getrennt.

Im Gegensatz zu den  $\text{Co}^{3+}$ -Ionen mit einer *low-spin*-Konfiguration ( $(t_{2g})^6(e_g)^0$ ,  $S = 0$ ) erstreckt sich der spektrale Beitrag der 3d-Zustände der  $\text{Co}^{2+}$ -Ionen in den Spektren (e) und (f) über einen ausgedehnteren Energiebereich. Dies resultiert aus der höheren Anzahl der (energetisch separierten) Ligandenfeldzustände bei der Ionisierung eines  $d^7$ -Systems (siehe Kapitel 3.3.3). Durch die starken Elektron-Elektron-Wechselwirkungen (Korrelation) in  $\text{LiCoO}_2$  kommt es zu einer weiten Aufspaltung der  $\langle d^6 |$ ,  $\langle d^7 L |$  und  $\langle d^8 L^2 |$  Endzustände, die wiederum jeweils eine Multiplettaufspaltung besitzen [46].

Ausgehend von der angenommenen *high-spin*-Konfiguration (Coulomb-Energie dominiert) eines  $^4T_1$ -Grundzustandes von CoO in oktaedrischer Sauerstoffumgebung ( $(t_{2g}\uparrow)^3 (e_g\uparrow)^2 (t_{2g}\downarrow)^2 (e_g\downarrow)^0$ ,  $S = 3/2$ ) können verschiedene Ligandenfeldzustände erreicht werden [46, 194]. Bei tetraedrischer Ligandenkoordination der  $\text{Co}^{2+}$ -Ionen, wie etwa in  $\text{Co}_3\text{O}_4$  invertiert sich die Anordnung der Orbitale mit  $e_g$ - und  $t_{2g}$ -Symmetrie. Es wird eine  $(e_g\uparrow)^2 (t_{2g}\uparrow)^3 (e_g\downarrow)^2 (t_{2g}\downarrow)^0$  ( $S = 3/2$ ) Grundzustandskonfiguration erhalten, wobei die Kristallfeldaufspaltung um den Faktor  $\frac{4}{9}$  geringer ist als in oktaedrischer Koordination [46].

Die elektronische Konfiguration oktaedrisch koordinierter  $\text{Co}^{4+}$ -Ionen ( $3d^5$ , bzw.  $3d^6 L$ ) im *low-spin* Grundzustand kann mit  $(t_{2g}\uparrow)^3 (t_{2g}\downarrow)^2 (e_g)^0$  (analog zu  $\text{Co}^{3+}$ ) bzw.

mit  $(e_g \uparrow)^2 (a_{1g} \uparrow)^1 (e_g \downarrow)^2$  ( $S = 1/2$ ) beschrieben werden. Letztere wird in der Literatur mit einer trigonalen Verzerrung der  $\text{CoO}_2$ -Lagen ( $O_h$ -Symmetrie) begründet [81]. Durch diese Erniedrigung der Symmetrie liegt die Punktgruppe  $D_{3d}$  vor und bedingt die Aufspaltung der  $t_{2g}$ -Zustände in  $e_g$  und  $a_{1g}$  sowie die Rehybridisierung der  $t_{2g}$ -abgeleiteten  $e_g$ -Zustände mit den ursprünglichen zu  $e_g^{(1)}$  und  $e_g^{(2)}$ .

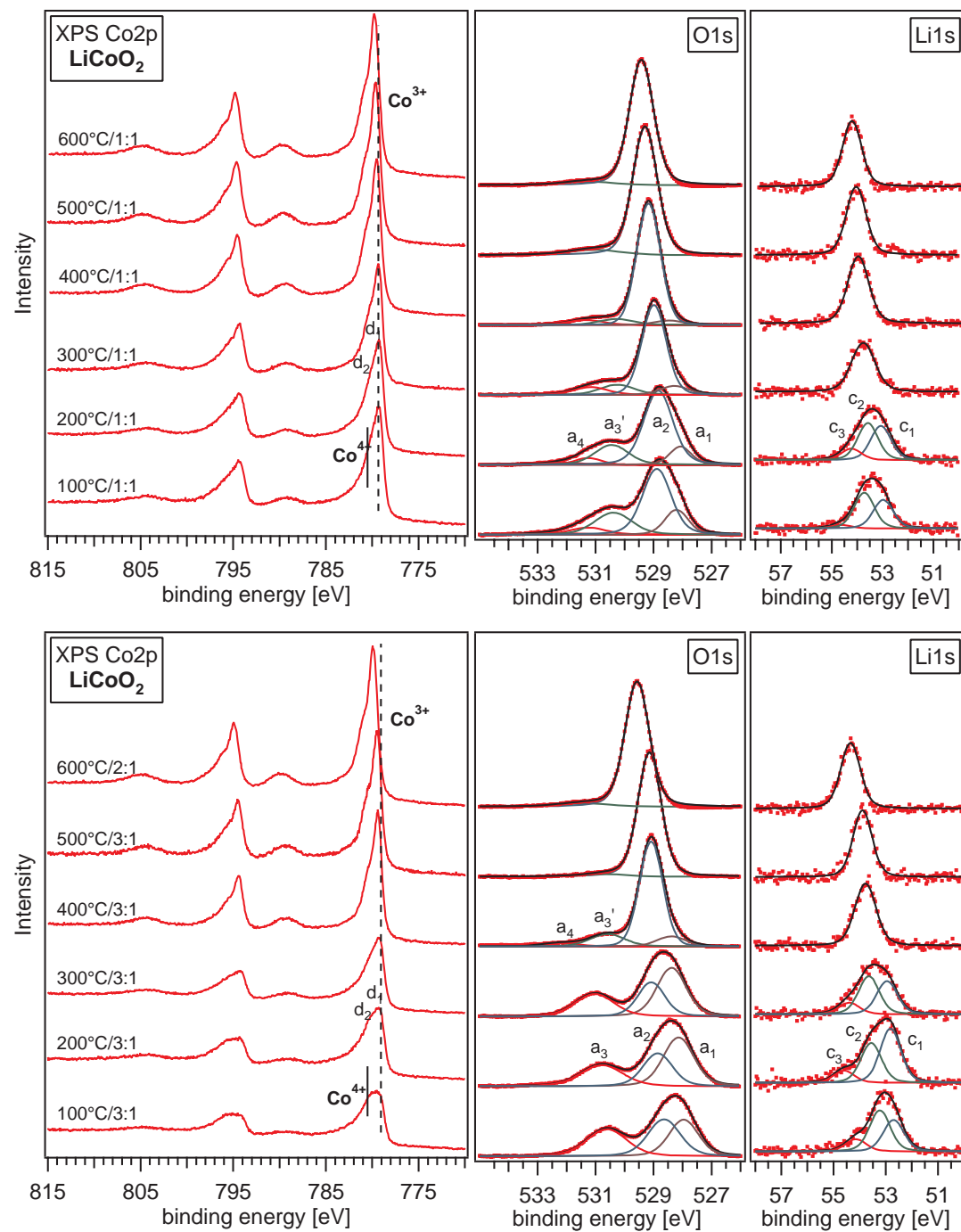
Wie bereits in der vorherigen Diskussion des  $\text{Co}2p$ -Bereichs angedeutet existieren in Präparation (f) zudem metallische  $\text{Co}^0$ -Zustände. Anhand der Anpassung der HeII Spektren in Abbildung 10.11 ist eine Fermi-Kante bei  $E_b = 0.14 \text{ eV}$  ersichtlich. Dieser Wert liegt im Rahmen der Fehlergenauigkeit (Summe aus der Halbwertsbreite der HeII-Strahlung und der Energieauflösung des Analysators bzw. Fehler der Kalibrierung (Temperaturdrift)).

### 10.1.3 Einfluss des $\text{Ar}:\text{O}_2$ -Verhältnisses auf die Schichtzusammensetzung

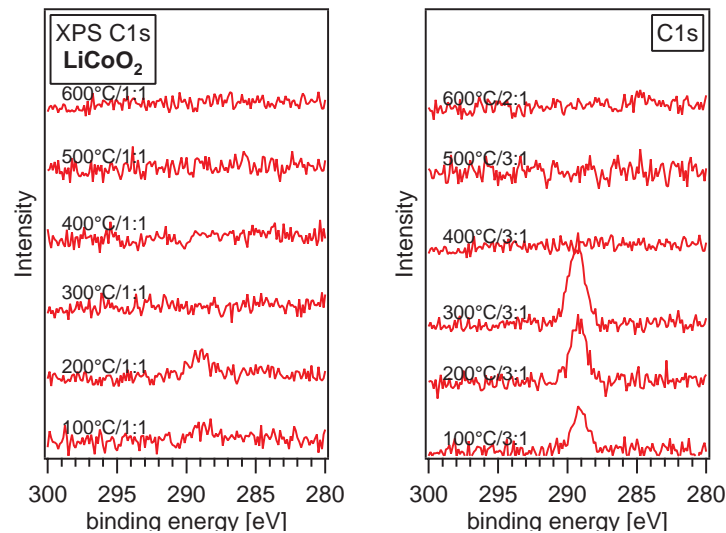
Aus der voran gegangenen Diskussion wurde deutlich, dass bei der Präparation der Sauerstoffgehalt im Prozessgas eine wichtige Rolle spielt. Ein Überangebot bzw. eine Defizit kann zu drastischen Abweichungen von der Soll-Stöchiometrie der  $\text{LiCoO}_2$ -Schichten und damit zu Änderungen der strukturellen und elektronischen Eigenschaften führen.

Der Einfluss des Sauerstoffpartialdrucks  $p(\text{O}_2)$  wurde, wie schon bei den Raman- und XRD-Analysen, systematisch in Abhängigkeit von der Substrattemperatur untersucht. Allerdings wurden hier, anders als bei der ursprünglichen Optimierung, Abscheidebedingungen eingestellt, die in einem engeren Bereich um die optimalen Parameter liegen. Für die Präparation von  $\text{LiCoO}_2$  mit den gewünschten Eigenschaften der HT-Phase hat sich gezeigt, dass Gasmischungen aus Ar und  $\text{O}_2$  für die Abscheidung verwendet werden müssen. Es haben sich je nach Temperatur  $\text{Ar}:\text{O}_2$ -Verhältnisse von 3:1–1:1 bei einem Absolutdruck  $p = 1\text{--}3 \cdot 10^{-3} \text{ mbar}$  als geeignet erwiesen (siehe auch Abschnitt 7.3.1).

In Abbildung 10.15 sind Messserien für  $\text{Ar}:\text{O}_2$ -Gasmischungen von 3:1 und 1:1 aufgeführt, in denen die Substrattemperatur von 100–600 °C variiert wurde. In dieser Darstellung sind die  $\text{Li}1s$ ,  $\text{O}1s$  und  $\text{Co}2p$ -Rumpfniveaus enthalten.



**Abbildung 10.15:** XPS-Analyse der Schichteigenschaften abhängig von der Substrattemperatur während der Sputterdeposition. Es sind zwei Messreihen für  $\text{Ar}:\text{O}_2$ -Mischungsverhältnisse von 3:1 und 1:1 dargestellt.

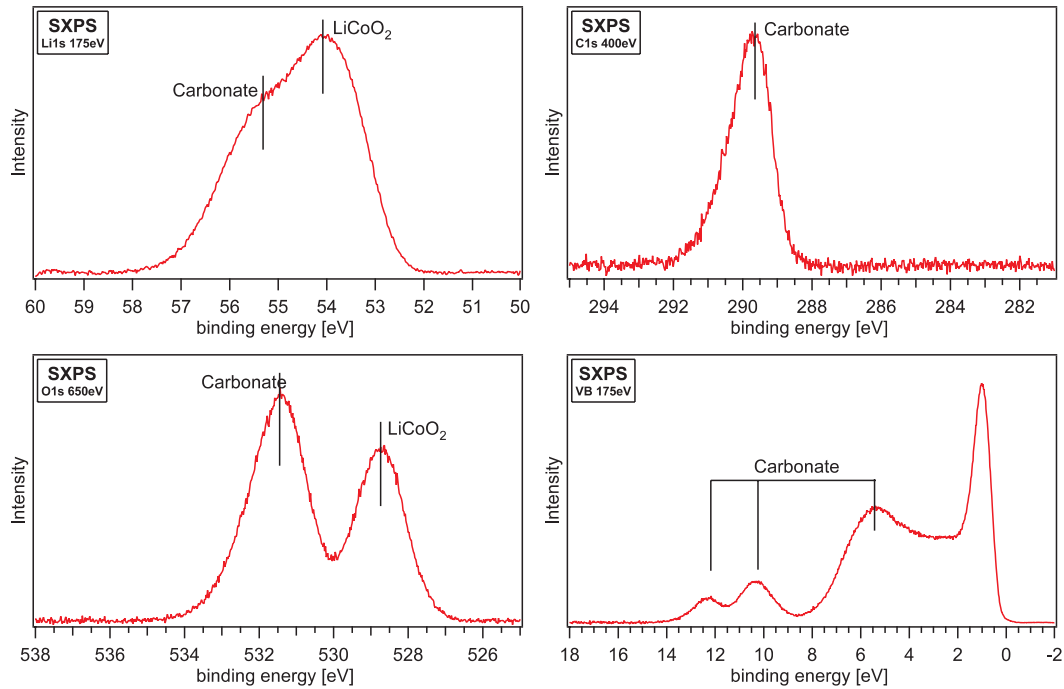


**Abbildung 10.16:** Bei niedrigen Temperaturen und geringen Sauerstoffanteil im Sputtergas treten geringe Mengen von Carbonatverunreinigungen auf (C1s-Niveaus).

### Rumpfniveauspektren

Ein Vergleich der C1s-Region in Abbildung 10.16 für die Zusammensetzungen Sputtergases von 1:1 und 3:1 zeigt vor allem für letztere Emissionen von (Lithium-)Carbonaten bei  $E_b(b_3) = 289 \text{ eV}$  (siehe auch Kapitel 10.0.2). Die Bildung dieser Verbindung wird bei niedrigen Temperaturen im Bereich von 100–300 °C in Kombination mit einem geringen Sauerstoffanteil  $p(\text{O}_2)$  im Prozessgas beobachtet. Bei Temperaturen  $>400 \text{ °C}$  bzw. erhöhten  $p(\text{O}_2)$  zusammen mit der Plasmaanregung treten diese Verbindungen nicht mehr oder weniger stark auf. Wie bereits erwähnt, reagieren die C-Verunreinigungen unter diesen Bedingungen vermutlich zu  $\text{CO}_x$ . Die 1:1-Präparationen weisen daher auch bei niedrigen Substrattemperaturen wesentlich geringere Anteile dieser Phase auf (Abbildung 10.18). In Abbildung 10.17 sind SXPS-Messungen einer Präparation dargestellt, die die typischen durch Carbonatverbindungen hervorgerufenen Emissionsstrukturen aufweisen.

In den O1s-Spektren (Abbildung 10.15) der sauerstoffarmen Präparation (3:1) führt die Bildung von Lithiumoxiden und (Lithium-)Carbonaten zu verbreiterten Hauptemissionen und einer anderen Struktur der Komponenten bei höheren Bindungsenergien. Im Vergleich dazu zeigen die Präparationen mit einer  $\text{Ar}:\text{O}_2$ -Zusammensetzung von 1:1 geringere Halbwertsbreite (FWHM) der Hauptemission sowie eine



**Abbildung 10.17:** SXPS-Messungen einer LiCoO<sub>2</sub>-Schicht mit Carbonatverunreinigungen ( $E_b(\text{C1s}) = 289 \text{ eV}$ ), die bei  $T_S = 400^\circ\text{C}$  in 100% Ar abgeschieden wurde. Die Anregung der Rumpfniveaus erfolgte bei maximaler Oberflächenempfindlichkeit ( $E_{kin} = 110\text{--}120 \text{ eV}$ ). In Li1s- und O1s-Regionen sind deutlich die Carbonatmissionen auf Seiten höherer Bindungsenergien zu erkennen. Die leichte Asymmetrie deutet auf das Vorliegen unterschiedlicher Bindungsverhältnisse hin. Das Valenzbandspektrum zeigt die typische Emissionsstruktur, die schon in Kapitel 10.0.2 diskutiert wurden (vergleiche mit Differenzspektrum in Abbildung 10.6 auf Seite 144).

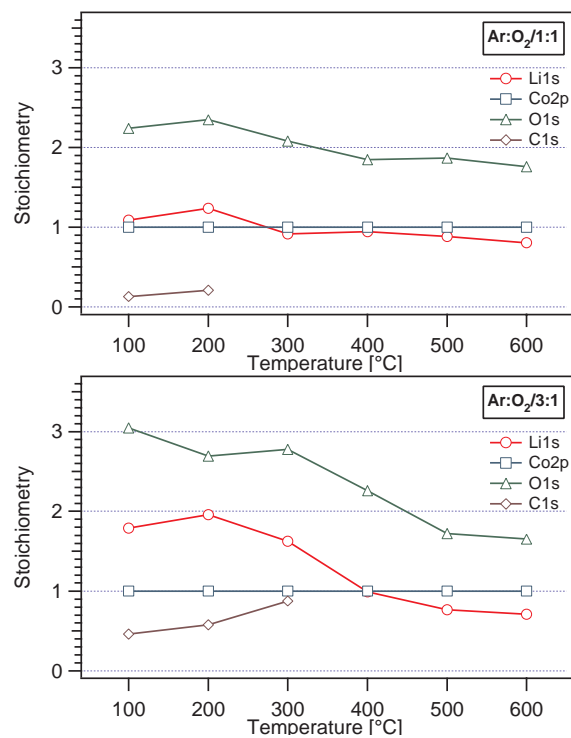
näher an der Hauptemission liegende Schulter, die auf einen geringen Anteil an  $\text{Li}_2\text{O}$  und im wesentlichen  $\text{Li}_2\text{O}_2$  hindeutet. Bei Substrattemperaturen  $> 400^\circ\text{C}$  liegt in beiden Fällen nur noch die scharfe Emission des  $\text{LiCoO}_2$ -Gittersauerstoffs ( $a_2$ , FWHM = 0.85 eV) vor und die Intensität der Emissionen bei höheren Bindungsenergien nimmt ab.

Für die Anpassung des O1s-Rumpfniveaus wurden die Informationen aus dem in Kapitel 10.0.2 genutzt, in dem die Reaktion von Lithiummetall mit verschiedenen Atmosphären verfolgt wurde. Dieses Experiment lieferte eine Bindungsenergie-differenz zwischen  $\text{Li}_2\text{O}$  und Carbonaten von  $\Delta E_b = 2.7\text{ eV}$ . Aus der Anpassung in Abbildung 10.15 geht hervor, dass die Carbonatemissionen  $a_3$  bei  $\Delta E_b(a_3) = +2.0\text{ eV}$  relativ zur Sauerstoffemission  $a_2$  des  $\text{LiCoO}_2$  liegen, vergleichbar mit denen von  $\text{Li}_2\text{O}_2$  und  $\text{LiO}_2$ . Liegen Carbonate vor, trägt auch Komponente  $a_1$  bei  $\Delta E_b(a_1) = -0.7\text{ eV}$  mit einer zur Hauptemission  $a_2$  vergleichbaren Intensität zum Spektrum bei. Die Intensität von Komponente  $a_1$ , hergerufen durch Lithiumoxide ( $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{Li}_2\text{O}_2$ ), korreliert jeweils mit der in den Lils-Spektren beobachteten Intensität der Lithiumoxidemission  $c_1$ .

Hingegen können in Präparationen ab  $400^\circ\text{C}$  die Komponenten  $a'_3$  ( $\Delta E_b(a'_3) = +1.5\text{ eV}$ ) und  $a_4$  ( $\Delta E_b(a_4) = +2.4\text{ eV}$ ) als Lithiumperoxid- und superoxidspezies ( $\text{Li}_2\text{O}_2$ ,  $\text{LiO}_2$ ) identifiziert werden, da diese Emissionen zusammen mit hohen Li- und O-Konzentrationen auftreten, auch wenn kein Kohlenstoff- oder andere Verunreinigungen in den Spektren beobachtet werden. Die Valenzbandspektren zeigen ebenfalls die hierfür charakteristischen Emissionsstrukturen.

Der größte Anteil an  $\text{Li}_2\text{O}$  wurde jeweils zusammen mit Carbonaten ( $-\text{CO}_3$ ) beobachtet. Treten keine Carbonate auf, liegt neben  $\text{Li}_2\text{O}$  vor allem  $\text{Li}_2\text{O}_2$  (und  $\text{LiO}_2$ ) an der Oberfläche vor. In Abbildung 10.18 sind die relativen, an der Oberfläche vorliegenden Atomverhältnisse dargestellt.

Das Lils-Rumpfniveau besteht bei hohen Abscheidetemperaturen aus einer einzelnen Komponente ( $c_2$ , FWHM = 0.8 eV), hervorgerufen durch interkalierte Lithiumionen zwischen den  $\text{CoO}_2$ -Lagen der  $\text{LiCoO}_2$ -Struktur. Bei niedrigen Temperaturen können hingegen drei Emissionen unterschieden werden. Zusätzlich zu  $c_2$  wurden  $\Delta E_b(c_1) = -0.65\text{ eV}$  ( $\text{Li}_2\text{O}$ ) und  $\Delta E_b(c_3) = +0.85\text{ eV}$  ( $\text{Li}_x\text{CO}_3$ ) beobachtet. Wie schon im vorangegangenen Kapitel diskutiert, sind die Reaktionen von Li mit C und/oder O bei einer Präparation mit niedrigen Substrattemperaturen verbunden mit einer partiellen Deinterkalation. Im oberflächennahen Bereich liegt daher zusammen mit den Lithiumphasen an Lithium verarmtes  $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$  vor. Auf der



**Abbildung 10.18:** Entwicklung der chemischen Zusammensetzung an der Oberfläche mit der Substrattemperatur normiert auf Kobalt. Bei einem zu geringen Sauerstoffanteil im Ar-O<sub>2</sub>-Sputtergas treten verstärkt C-Verunreinigungen auf, die zu Abweichungen in der Stöchiometrie von LiCoO<sub>2</sub> führen. Bei niedrigen Temperaturen ist ein Überschuss an Lithium und Sauerstoff zu beobachten. Das Li/O-Verhältnis bleibt hierbei weitgehend konstant.



anderen Seite sind abhängig von den Präparationsbedingungen, insbesondere bei hohen Substrattemperaturen, Sauerstoffdefekte im Gitter zu erwarten.

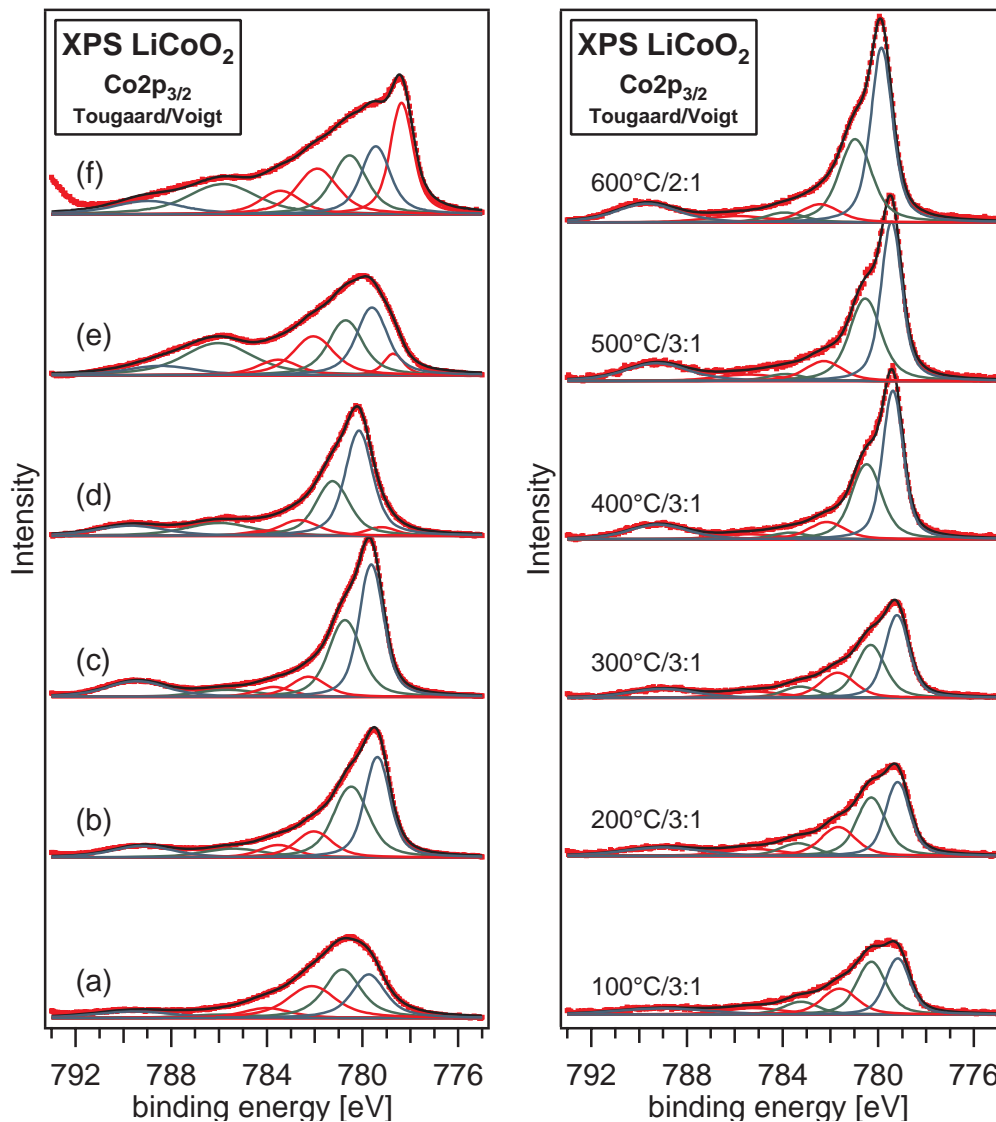
Im Co2p-Niveau (Abbildung 10.15) sind Intensitätsvariationen sichtbar, die ebenfalls mit dem Auftreten der Lithiumphasen korrelieren. Die Gesamtintensität der Emissionen aus dem Volumenmaterial wird bei einer vorliegenden Oberflächenphase durch die begrenzte Austrittstiefe der Photoelektronen abgeschwächt (Abbildung 6.4 auf Seite 70). Dies fällt insbesondere bei der Co2p-Emission ins Auge, da Kobalt bei niedrigen Temperaturen, die die Bildung der Lithiumphasen begünstigen, keine Oberflächenfremdphase ausbildet und somit im Gegensatz zu O und Li nur unter der Deckschicht vorliegt. Sowohl die Intensitäten der Hauptlinien, als auch die der Satellitenstrukturen erscheinen daher gedämpft.

In der Hauptemission sind Änderungen der relativen Intensitäten der Komponenten  $d_1$  und  $d_2$  der  $\text{Co}^{3+}$ - und  $\text{Co}^{4+}$ -Ionen bemerkbar. Bei niedrigen Temperaturen, je nach Grad der Oberflächenverunreinigung durch Lithiumphasen, tritt Emission  $d_2$  in beiden Präparationsreihen deutlicher hervor. Der direkte Vergleich lässt aber für die 3:1-Gasmischung bis 300 °C einen höheren Anteil der  $d_2$ -Komponente im Co2p-Niveau erkennen. Wie bereits in Kapitel 10.1 diskutiert, ist diese Emission der „ $\text{Co}^{4+}$ “-Ionen ( $2p^6 3d^5$  bzw.  $2p^5 3d^6 L$ ) bedingt durch die partielle Deinterkalation auf Grund der Bildung von Lithiumphasen an der Oberfläche. Die Bildung von  $\text{Co}^{2+}$ -Ionen, deren Emission  $d_3$  ebenfalls bei höheren Bindungsenergien liegt, wäre mit dem Auftreten der Satellitenstruktur bei  $\Delta E_b(d_5) = +6.0 \text{ eV}$  verbunden.

Winkelabhängige Messungen zeigen keinerlei Unterschiede für eine saubere Präparationen (500 °C/3:1), jedoch ist für eine kontaminierte Probe (100 °C/3:1) eine etwas intensivere  $d_2$ -Komponente zu erkennen (Abbildung 10.20). Hieraus kann gefolgert werden, dass  $\text{Co}^{4+}$ -Defekte zwar verstärkt an der Oberfläche auftreten, das Vorliegen der  $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ -Phase sich aber nicht unbedingt auf diesen Bereich beschränkt, sondern sich auch im Volumen fortsetzen kann.

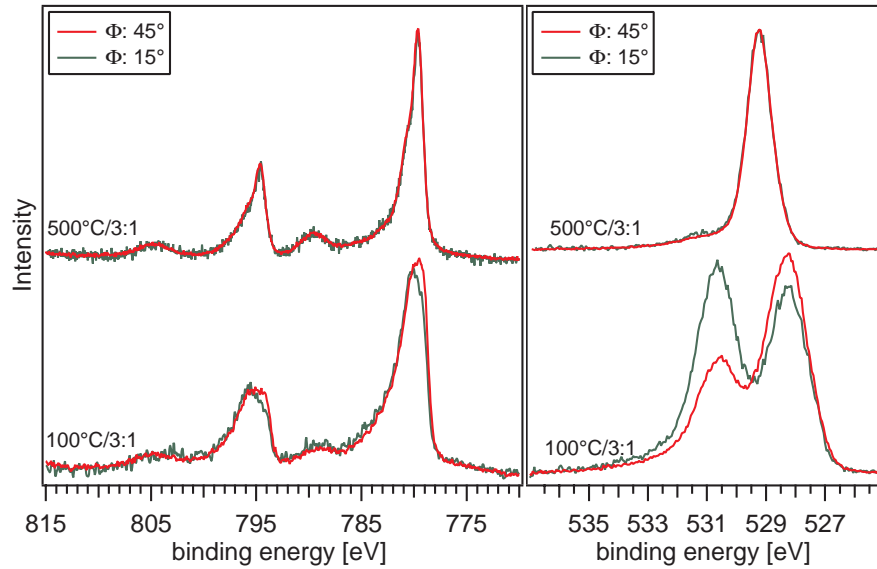
Aus den Raman- und XRD-Analysen ging zudem hervor, dass die Schichten bei Temperaturen zwischen 100–300 °C noch keine ausgeprägte Kristallinität besitzen. Ungeordnete Bereiche mit hohen Defektdichten können zusätzlich zu verbreiterten Emissionen führen. Anhand der lediglich geringfügigen FWHM-Änderungen in der 1:1-Serie ist dieser Effekt im Vergleich zu den 3:1 Präparationen aber vernachlässigbar.

In den Präparationsreihen (Abbildung 10.15) ist mit steigender Substrattemperatur eine Bindungsenergieverschiebung zu höheren Energien zu beobachten. Die



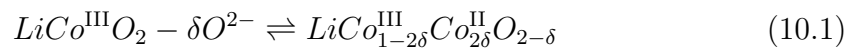
**Abbildung 10.19:** Anpassung des  $\text{Co2p}_{3/2}$ -Niveaus (1) für oxidierende bis reduzierende Bedingungen und (2) für ein  $\text{Ar}:\text{O}_2$ -Verhältnis von 3:1 in Abhängigkeit von der Temperatur. Die reduzierten Schichten in (1) besitzen einen erhöhten  $\text{Co}^{2+}$ -Anteil und sogar  $\text{Co}^0$ . Mit steigender Substrattemperatur in (2) nimmt der relative Anteil der  $\text{Co}^{4+}$ -Ionen ab.

Bindungsenergieverschiebung in den Spektren ist ein Indiz für die Reduktion des Materials: Das Fermi-Niveau verschiebt sich in Richtung Bandlückenmitte, erkennbar an der kollektiven Verschiebung der Emissionen der Rumpfniveaus wie auch des Valenzbandes. Diese Reduktion lässt sich anhand des verringerten  $\text{O}/\text{Co}$ -Verhältnisses mit dem Verlust an Gittersauerstoff erklären. Im vorangegangenen Kapitel wurde damit einher gehend, jedoch unter stark reduktiven Bedingungen, die Bildung von

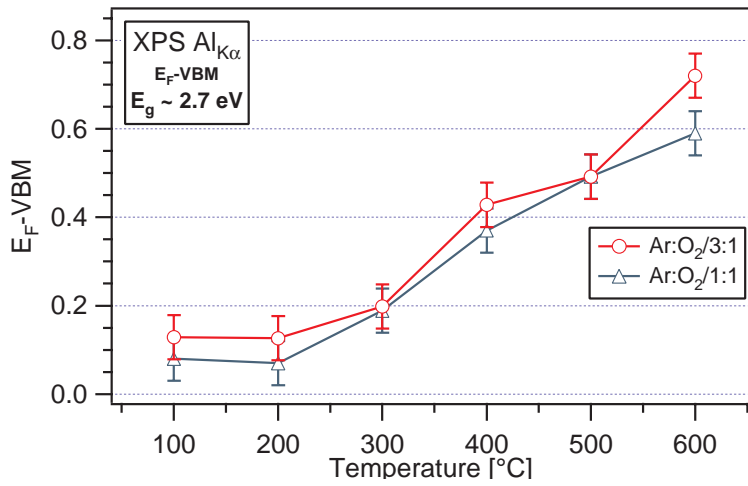


**Abbildung 10.20:** Normierte XPS Messungen des Co2p - und O1s-Niveaus bei Analysatorwinkeln von  $\phi = 15^\circ$  und  $45^\circ$  relativ zur Probenoberfläche. Im Falle vorliegender parasitärer Lithiumphasen treten Intensitätsvariationen auf (100 °C/3:1), daher können die O1s-Komponenten auf Seiten höherer Bindungsenergie Emissionen dieser Phasen an der Oberfläche zugerechnet werden. Anzumerken ist, dass die absoluten Bindungsenergien von der jeweiligen Lage des Fermi-Niveaus abhängen.

$\text{Co}^{2+}$  beobachtet. Unter den moderateren Bedingungen dieser Präparationsserien trat diese Spezies nicht derart deutlich in den Co2p-Spektren hervor, allerdings kann eine deutliche Verschiebung der relativen Intensitäten zu Gunsten der  $\text{Co}^{3+}$ -Komponente beobachtet werden (Abbildung 10.19 (2)). Dennoch erfolgt die Ladungskompensation der Sauerstoffdefekte in  $\text{LiCoO}_{2-\delta}$  offensichtlich durch  $\text{Co}^{2+}$ -Ionen. In Abbildung 10.19 (1), (d)–(f), ist mit zunehmend reduktiven Bedingungen ein deutlicher Zuwachs der Komponente  $d_3$  der  $\text{Co}^{2+}$ -Ionen und des zugehörigen Satelliten  $d_5$  zu verzeichnen. Formal kann die Ladungskompensation beim Verlust eines  $\text{O}_{\text{Gitter}}^{2-}$ -Anions durch die Änderung der Valenz zweier Kobaltionen von  $\text{Co}^{3+}$  zu  $\text{Co}^{2+}$  beschrieben werden.



Galakov *et al.* führten in einer jüngeren Studie magnetischen Messungen an nichtstöchiometrischen  $\text{LiCoO}_2$  und  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  durch. Die temperaturabhängige Untersu-



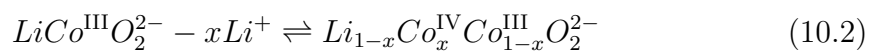
**Abbildung 10.21:** Lage des Fermi-Niveaus in Abhängigkeit von der Temperatur. Die Position wurde aus einer Anpassung des Co3d-artigen Valenzbandmaximum erhalten. Anders als in den Rumpfniveaus können hier chemische Verschiebungen weitgehend ausgeschlossen werden können.

chung der magnetischen Suszeptibilität im Bereich zwischen 4–500 K gab Hinweise darauf, dass ein Sauerstoffdefizit in  $\text{LiCoO}_{2-\delta}$  zur Bildung von  $\text{Co}^{2+}$ -Ionen führt [185]. In stöchiometrischen  $\text{LiCoO}_2$  liegen *low-spin*- $\text{Co}^{3+}$ -Ionen vor, und somit ergibt sich ein magnetisches Moment von Null unabhängig von der Temperatur. Existieren Sauerstoffdefekte im Material, so kommt den es Autoren zufolge zur Bildung von paramagnetischen Zentren in Form von  $\text{Co}^{2+}$ -Ionen.

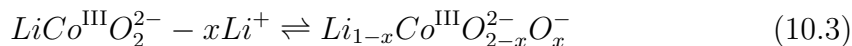
Von Galakhov *et al.* wurde für die  $\text{Co}^{2+}$ -Defekte ein *high-spin*-Zustand ( $S=3/2$ ) angenommen, da eine *low-spin*-Konfiguration ( $S=1/2$ ), für die Anpassung der magnetischen Messungen, zu einer zu hohen Konzentration an  $\text{Co}^{2+}$ -Ionen im Material (Volumen) führen würde.

Als paramagnetische Zentren sind, unter Berücksichtigung der Ladungsneutralität, aber auch andere Defektpaare denkbar, die vierwertige Kobaltionen beinhalten. Wie gezeigt wurde, kann eine Temperaturbehandlung auch zur Auslagerung von Lithium führen. Mit der Deinterkalation entstehen dann  $\text{Co}^{4+}$ -Ionen ( $2p^6 3d^5$ ) bzw. über die Austauschwechselwirkung gekoppelte  $\text{Co}^{3+}\text{--O}^{1-}$ -Defekte ( $2p^5 3d^6 L$ ), die als „ $\text{Co}^{4+}$ “ erscheinen.

Werden zuviele Löcher ins O2p-Band injiziert, besteht die Möglichkeit, dass Gittersauerstoff zu  $\text{O}_2$  oxidiert wird.



oder

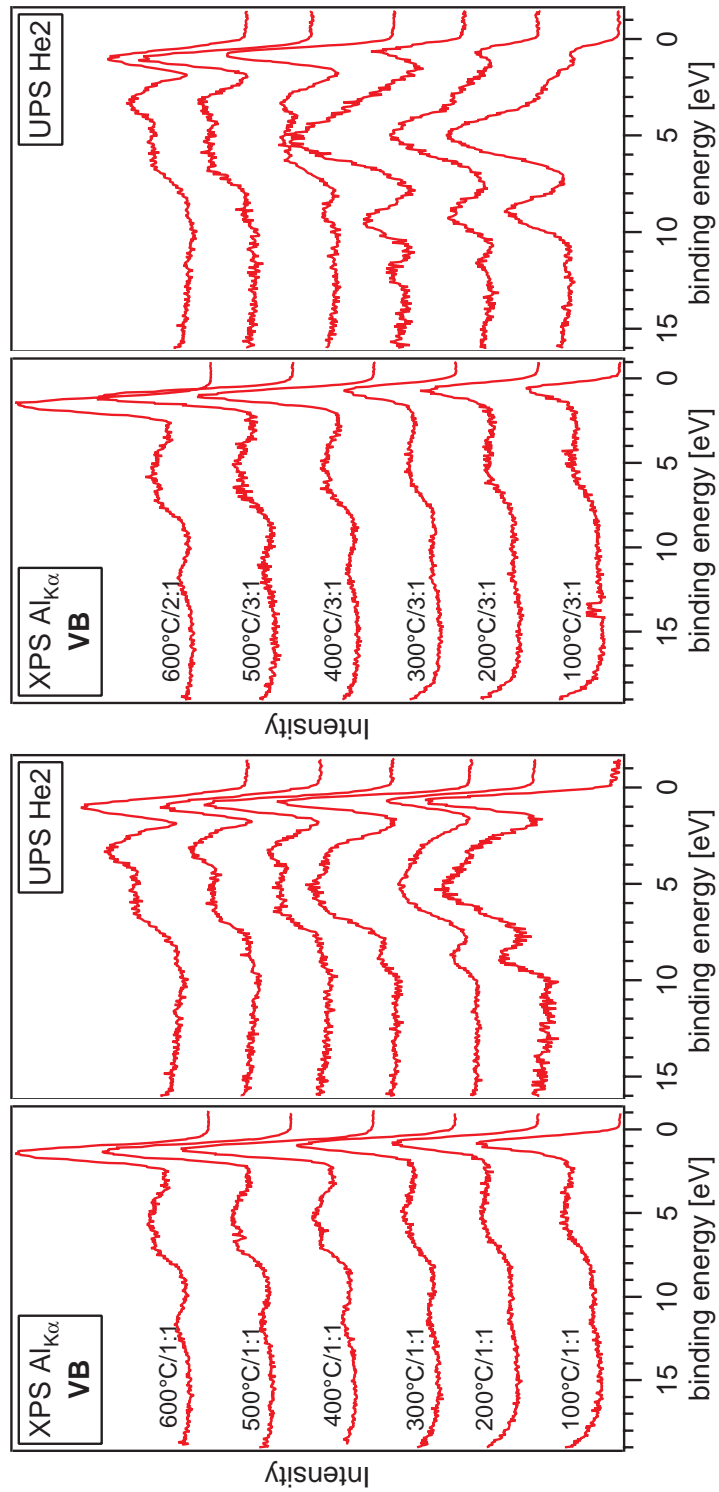


Von Tukamoto und West wurde mit temperaturabhängigen Leitfähigkeitsmessungen gezeigt, dass  $\text{LiCoO}_2$  den Charakter eines p-Halbleiters besitzt, da im Material geringe Mengen an  $\text{Co}^{4+}$ -Ionen vorliegen (Kapitel 3.3.2 auf Seite 31) [69]. Anhand der Temperaturabhängigkeit dieser Messungen zeigte Wolfenstine, dass die Ladungskompensation der  $\text{Co}^{4+}$ -Ionen durch Lithiumleerstellen  $V'_{\text{Li}}$  stattfindet [72].

Untersuchungen der elektronischen Struktur lieferten wiederum Hinweise darauf, dass ein Lithiumdefizit zur Injektion von Lochzuständen in das O2p-Band führt [126, 127], was durch eine  $3d^6L$ -Konfiguration im Grundzustand beschrieben werden kann.

Montoro *et al.* analysierten Co L- und O K-XA-Spektren von  $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$  abhängig vom elektrochemisch eingestellten Interkalationsgrad ( $x = 1, 0.69, 0.57, 0.46$ ) [127]. Demnach erfolgt die Ladungskompensation durch Injektion von Löchern ins O2p-Band, und weniger durch Bildung von  $\text{Co}^{4+}$ -Ionen. Die Co L-XA-Spektren zeigen kaum spektrale Änderungen, im Gegensatz zu den O K-XA-Messungen. Ein Vergleich der Co L-XA-Spektren mit Multipllett-Rechnungen für *low-spin*- $\text{Co}^{3+}$ -Ionen zeigte eine gute Übereinstimmung, auch für teilweise deinterkaliertes  $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ . Dagegen trat in den O K-XA-Messungen eine weitere Emission an der Leitungsbandunterkante auf, was auf die Bildung von Lochzuständen im O2p-Band hindeutet.

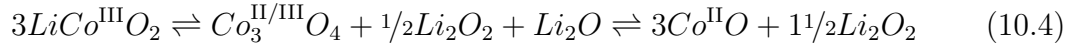
Anhand der Entwicklung der Oberflächenstöchiometrie in Abbildung 10.18 ist zu erkennen, dass sich mit steigender Präparationstemperatur das O/Co-Verhältnis in den Schichten verringert. Allerdings nimmt parallel zu dieser Reduktion auch die Lithiumkonzentration ab. Der Sauerstoff- und Lithiumgehalt ändert sich hierbei im Verhältnis zu Kobalt in gleicher Weise, unabhängig von der Art der gebildeten Phasen. Im Falle von Oberflächencarbonaten ( $-\text{CO}_3$ ) existiert daneben Lithiumoxid ( $\text{Li}_2\text{O}$ ), wie aus der O1s-Emission anhand der Komponenten  $a_3$  und  $a_1$  hervorgeht. Liegen keine Carbonate vor, wird die Oberflächenphase im wesentlichen durch  $\text{Li}_2\text{O}_2$  ( $a'_3$ ) und  $\text{Li}_2\text{O}$  ( $a_1$ ) gebildet (sowie  $\text{LiO}_2$ -artige Komplexe  $a_4$ ). Das System zeigt zumindest an der Oberfläche annähernd das Verhalten einer festen Lösung (*solid-solution*) aus Lithium- und Cobaltoxiden. Auch die Koexistenz von  $\text{Co}^{2+}$ -,  $\text{Co}^{3+}$ - und  $\text{Co}^{4+}$ -Ionen mit lediglich variierenden relativen Intensitäten



**Abbildung 10.22:** Analyse des Valenzbandes gesputterter Schichten abhängig von der Substrattemperatur während der Sputterdeposition für Ar:O<sub>2</sub>-Prozessgasmischungen von 3:1 und 1:1.

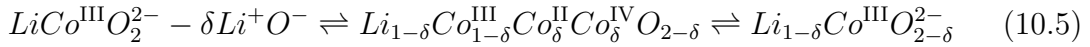
unterstützt diese Annahme.

Mitunter findet eine Disproportionierungsreaktion statt, in der Form:



Wie hier beschrieben, scheint der Verlauf der Stöchiometrie zu zeigen, dass das Li- und O-Defizit in ihrem Temperaturverhalten gekoppelt ist. Diese Ausdiffusion von Li oder O führt jeweils zu  $\text{Co}^{4+}$  bzw.  $\text{Co}^{2+}$ -Defekten. Der gekoppelte Ablauf beider Teilreaktionen könnte daher in einem gewissen Konzentrationsbereich die Defektbildung unterdrücken. Die Defektspezies  $\text{Co}^{2+}$  und  $\text{Co}^{4+}$  kompensieren sich in einem solchen Falle womöglich zu  $\text{Co}^{3+}$ . Führt die Entfernung von Sauerstoff aus dem  $\text{LiCoO}_2$ -Gitter zur Bildung von  $\text{Li}_2\text{O}_2$ , würde Sauerstoff nicht vollständig oxidiert werden ( $\text{O}_2$ ), sondern die Valenz von nominell -II in  $\text{LiCoO}_2$  zu -I in  $\text{Li}_2\text{O}_2$  ändern. Dadurch wäre, anders als in Gleichung 10.1, nur noch ein Elektron in  $\text{LiCoO}_2$  durch die Reduktion von Kobalt zu kompensieren. Die Stabilisierung der  $\text{Co}^{3+}$ -Ionen in  $\text{LiCoO}_2$  begünstigt unter Umständen diese Art Selbstkompensation.

Besteht eine gewisse Koppelung von Li- und O-Defekten, könnte folgende Formulierung angenommen werden:



Ein Hinweis auf die Bildung von kompensierenden Defekten, die Einfluss auf die elektronischen Eigenschaften besitzen, liefert auch die Entwicklung der Lage des Fermi-Niveaus bei der Reduktion in Abbildung 10.21. Das Fermi-Niveau  $E_F$  befindet sich bei niedrigen Temperaturen nahe des Valenzbandmaximums und verschiebt sich mit der Reduktion auf einen Wert von maximal 0.7–0.8 eV oberhalb des Valenzbandes. Bedenkt man die Größe der Bandlücke von  $E_g = 2.7$  eV [46] scheint hier ein *pinning* von  $E_F$  vorzuliegen. Möglicherweise bilden sich besetzte Defekt-Zustände (*Impurity-Zustände*) in der Bandlücke von  $\text{LiCoO}_{2-\delta}$  aus. Von van Elp *et al.* wurde ein entsprechendes Verhalten ebenfalls beim Dotieren des Systems CoO mit Lithium beobachtet (0.7 eV) [46].

# 11 Resonante Photoelektronenspektroskopie an LiCoO<sub>2</sub>-Schichten

## 11.1 Resonante Photoelektronenspektroskopie (ResPES)

Im Folgenden wird eine kurze Einführung in die Theorie der resonanten Photoelektronenspektroskopie (ResPES) geliefert [86, 146, 195–198]. Die ResPES ist für die Untersuchung der elektronischen Struktur von LiCoO<sub>2</sub> besonders geeignet, da diese Methode eine Interpretation der Übergänge erlaubt, die einen Beitrag zum Valenzbandspektrum liefern. Anhand des Resonanzverhaltens können Endzustände unterschieden werden, die durch direkte Photoemission (PE) erreicht werden oder durch einen Ladungstransfer zustande kommen. Vor der Behandlung von Resonanzeffekten soll zunächst auf diese beiden Anregungsmechanismen eingegangen werden.

### 11.1.1 Photoemissionsendzustände

#### Direkte Photoemission (*direct emission final state*)

Die direkte Photoemission aus einem Co3d-Niveau kann in der AO-Notation (*atomic orbital*) für LiCoO<sub>2</sub> als

$$O2p^6Co3p^63d^6 + h\nu \longrightarrow O2p^6Co3p^63d^5 + \epsilon_f \quad (11.1)$$

formuliert werden. Hierbei ist Co3p<sup>6</sup>3d<sup>5</sup> der Endzustand, mit dem ein Loch im Co-artigen t<sub>2g</sub>-Band beschrieben wird, und  $\epsilon_f$  das erzeugte Photoelektron (siehe Abbildung 11.1).

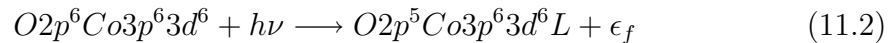
Durch das Entfernen eines Elektrons ändert sich die energetische Lage der 3d-Valenzzustände, da das Kernpotential nun schwächer abgeschirmt wird [199]. Mit



dem größeren effektiven Kernpotential nimmt die Stärke der Coulomb-Wechselwirkung mit den verbleibenden Elektronen zu. Hingegen werden die Valenzbandzustände der Liganden durch die Ionisation der Co3d-artigen Zustände kaum beeinflusst, bedingt durch ihren O2p-artigen Charakter<sup>1</sup>. Hierdurch wird die Bindungsenergie der kobaltartigen Valenzbandzustände relativ zu denen der Liganden erhöht. Aus diesem Grund wird die direkte PE bei höheren Bindungsenergien beobachtet.

### Beitrag von Ladungstransferzuständen zum Endzustand (*charge-transfer final state*)

Durch die Photoemission eines Co3d-Elektrons sind die verbleibenden Elektronen stärker gebunden und die Energie dieser Zustände kann unter die Zustände des Ligandenbandes sinken. Bei ausreichend hohem Überlapp von sauerstoffartigen und kobaltartigen Orbitalen, d.h. bei vorliegender Hybridisierung von Co- und O-Zuständen (Co–O-Molekülorbitale, MO), kann nun ein L–M-Ladungstransfer (O2p → Co3d) erfolgen, um den 3d-Lochzustand aufzufüllen. Das zuvor am Co-Ion erzeugte Photoloch wird somit zum Sauerstoff transferiert, wodurch ein Ladungstransferendzustand entsteht (Gleichung 11.2, *L* beschreibt ein Loch im Ligandenband).

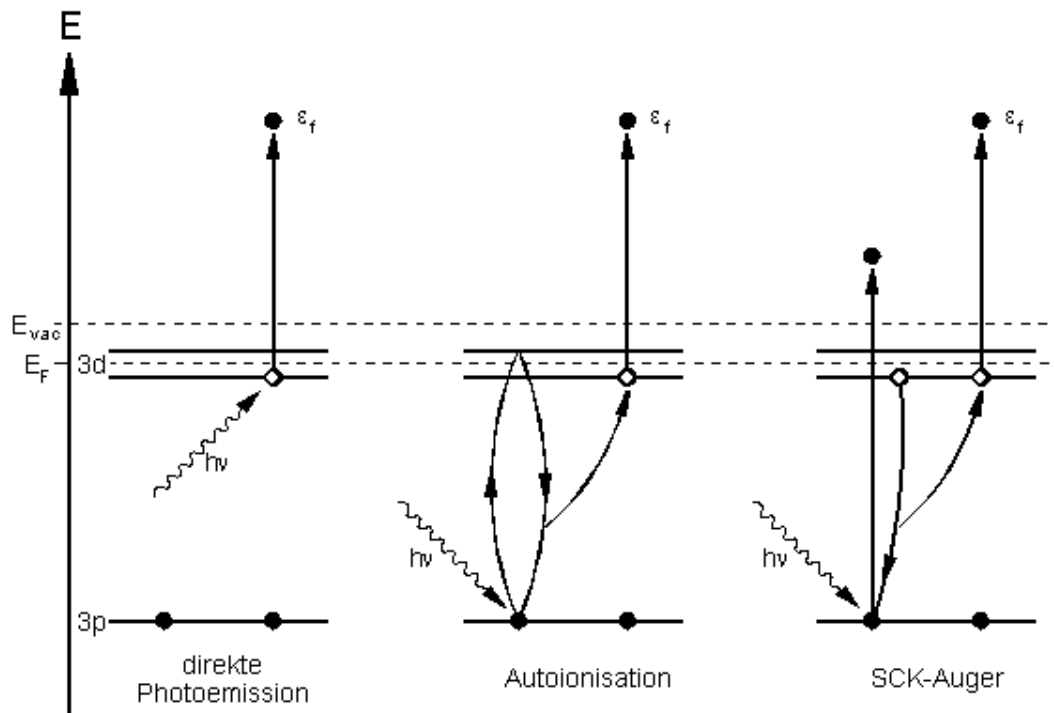


Durch diesen Ladungstransfer relaxieren Zustände mit starkem Kobaltcharakter in Richtung der ursprünglichen Bindungsenergie vor der Photoionisation. Ladungstransferendzustände bleiben daher durch den Photoionisationsprozess weitgehend unbeeinflusst. Im Gegensatz zur direkten PE liefern diese Endzustände damit Beiträge, die dem Grundzustand des Systems ähneln.

Die relativen Intensitäten beider Endzustandstypen hängen vor allem von der Wahrscheinlichkeit des L–M-Ladungstrfers ab. In ionischen Festkörpern ist somit die direkte Photoemission dominant, die im Falle von LiCoO<sub>2</sub> zu einem O2p<sup>6</sup>Co3d<sup>5</sup>-Endzustand führt. Nach Jeng *et al.* gilt dies auch für die PE aus nicht-bindenden (atomartigen) Orbitalen in kovalenten Festkörpern [79]. Bei der Ionisation von Or-

---

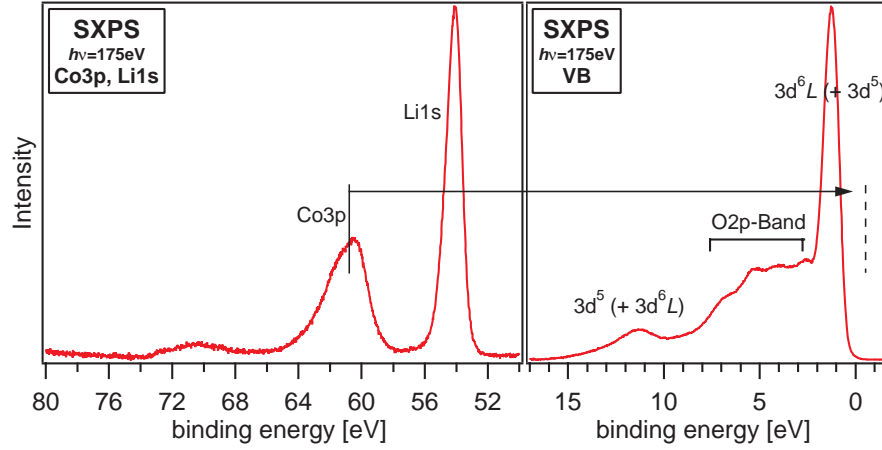
<sup>1</sup>Wesentlich stärker durch den O-Kern beeinflusst, als durch den der Co-Ionen.



**Abbildung 11.1:** Schematische Darstellung von Photoemissionsprozessen. Neben der direkten Photoemission aus einem aus einem 3d-Niveau ist die Autoionisation aus einem 3p- in einen unbesetzten 3d-Zustand, sowie der SCK-Augerprozess veranschaulicht. Da die Anfangs- und Endzustände der direkte Photoemission und der Autoionisation identisch sind, können diese Prozesse kohärent überlagern und Resonanzeffekte hervorrufen.

bitalen mit deutlichem Metallcharakter ermöglicht die Kovalenz der M–L-Bindung den Transfer eines Ligandenelektrons. In kovalenten Materialien besitzt der Ladungstransferendzustand ( $O2p^5Co3d^6L$ ) daher eine hohe Anregungswahrscheinlichkeit.

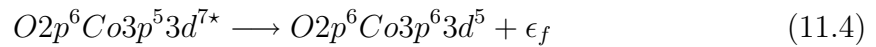
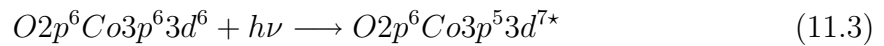
In  $LiCoO_2$  und den in Abschnitt 3.5 diskutierten Kobaltoxiden treten beide Photoemissionsprozesse durch den kovalenten Anteil der Co–O-Bindung auf. Die Analyse des Valenzbandes mittels ResPES ermöglicht die Identifikation der Endzustandsbeiträge, sowie deren Separation. Eine solche Untersuchung liefert daher wichtige Informationen über den Charakter der Co–O-Bindung.



**Abbildung 11.2:** Veranschaulichung der  $3p \rightarrow 3d$ -Autoionisation. Die Anregung erfolgt in unbesetzte 3d-Zustände.

### Mechanismus der resonanten Photoemission (ResPES)

Variiert man die Photonenenergie nahe der Co3p-Bindungsenergie, erfolgt beim Überschreiten der Absorptionskante ein Übergang eines Co3p-Elektrons in unbesetzte Zustände des 3d-Bandes. Durch diesen Übergang, die sog. Autoionisation (Abbildung 11.1), wird ein 3p-Loch und ein angeregter  $\text{Co}3p^5 3d^{7*}$ -Zustand erzeugt (Gleichung 11.3). Dieser angeregte diskrete  $3p^5 3d^{n+1}$ -Zustand zerfällt nach Davis *et al.* durch Auffüllen des 3p-Lochzustandes in Kontinuumsendzustände  $3p^6 3d^{n-1} \epsilon_f$  (siehe Abbildung 11.1). Dies erfolgt unter Aussendung eines weiteren 3d-Elektrons  $\epsilon_f$  mit identischer kinetischer Energie des zuvor aus dem 3d-Orbital emittierten Elektrons (11.4) [86, 197]:



Anfangs- und Endzustand der Autoionisation entsprechen somit denen der direkten Photoemission, mit dem Unterschied, dass in diesem Fall das Elektron über Autoionisation emittiert wurde (Abbildung 11.1). Die kinetische Energie des Photoelektrons ist in beiden Fällen identisch ( $E_{kin}^{Auto} = E(\text{Co}3p^5 3d^{7*}) - E(\text{Co}3p^6 3d^5) = E_{kin}^{direkt}$ ) [146]. Anders als bei einem Auger- oder SCK-Zerfall (super-Coster-Kronig)

bei denen das Photoelektron eine bestimmte kinetische Energie besitzt, hängt hier die Energie des emittierten Elektrons von der Anregungsenergie ab. Die Prozesse sind daher kohärent, was wiederum eine Interferenz und damit eine resonante Erhöhung des Photoionisationswirkungsquerschnitts ermöglicht.

Von Davis und Feldkamp wurde ein semi-quantenmechanisches Modell zur Beschreibung des Effekts der resonanten Photoelektronenemission im Festkörper<sup>2</sup> aufgestellt [86, 195–198].

Die Übergangswahrscheinlichkeit für eine Anregung, die proportional zum Quadrat der Amplitude des jeweiligen Übergangs ist, wird im Falle der Kohärenz berechnet, indem die Einzelamplituden addiert werden, bevor das Quadrat gebildet wird. Bei nicht-kohärenten Prozessen werden zur Berechnung der Gesamtübergangswahrscheinlichkeit die quadrierten Einzelamplituden summiert.

Im Falle eines super-Coster-Kronig-Augerprozesses (SCK) wird wie bei der Autoionisation das Photoloch im 2p-Niveau aufgefüllt, allerdings werden hier zwei Elektronen in das Kontinuum angeregt. Der Endzustand unterscheidet sich daher von denen der zuvor beschriebenen Prozesse. Der nicht-kohärente sCK-Übergang trägt daher nur mit dem Quadrat der Einzelamplitude bei und kann damit nicht zu einer resonanten Überhöhung der Photoionisationsquerschnitts führen.

Der charakteristische asymmetrische Verlauf einer solchen Resonanz wurde von Fano theoretisch beschrieben [200]. Die Theorie behandelt die Wechselwirkung diskreter Zustände bei der Autoionisation ( $2p^5 3d^{n+1}$ ) mit Kontinuumszuständen ( $2p^6 3d^{n-1} \epsilon_f$ ) der gleichen Energie  $E_0$ .

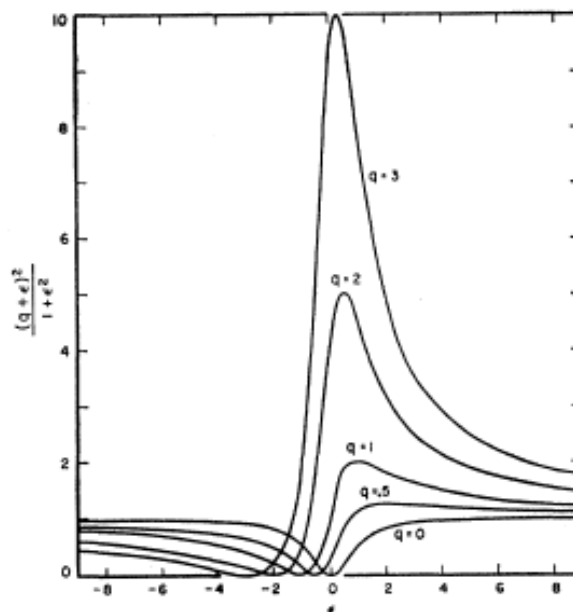
Abhängig von der Photonenenergie ändert sich demnach die Phasenverschiebung zwischen den Einzelprozessen, was zu konstruktiver oder destruktiver Interferenz führen kann. Der Verlauf des resultierenden Wirkungsquerschnittes folgt in der Nähe der Resonanzenergie dem Fano-Profil (siehe Abbildung 11.3):

$$\sigma \propto \frac{(q + \epsilon)^2}{1 + \epsilon^2} \quad \text{mit} \quad \epsilon = \frac{E - E_0}{\Gamma} \quad (11.5)$$

Die Intensität der Interferenz (Resonanz) ist abhängig von der Differenz zwischen der Photonenenergie und der Energie der Anregungsschwelle ( $E - E_0$ ), durch die die Amplituden der Einzelprozesse bestimmt werden. Der Asymmetrieparameter  $q$

---

<sup>2</sup>Für die Beschreibung resonanter Photoemission ist eine Behandlung im Vielteilchenbild von Nöten, da bei den Prozessen mehrere Elektronen bzw. Lochzustände miteinander wechselwirken.



**Abbildung 11.3:** Fano-Profile für verschiedene Asymmetrieparameter  $q$  (für negative Werte von  $q$  kehrt sich die Energieabhängigkeit der Kurve um) [200]. Im Parameter  $q$  sind Informationen über die Phasenbeziehung der interferierenden Übergänge enthalten.

enthält die Phaseninformation und bestimmt damit Kurvenform und Lage der Minima und Maxima. Die Halbwertsbreite der Resonanz wird mit  $2\Gamma$  berücksichtigt, in die auch die instrumentelle Verbreiterung eingeht.

Der Resonanzeffekt kann genutzt werden, um die Valenzbandstruktur von  $\text{LiCoO}_2$  zu analysieren. Da nur der Endzustand der direkten Photoemission durch Autoionisation verstärkt wird, können über die resonante Photoelektronenspektroskopie Beiträge der direkten PE von anderen Endzustandsbeiträgen separiert werden. Unter Berücksichtigung der generellen Photoionisationswirkungsquerschnitte bei der jeweiligen Anregungsenergie werden hierzu Spektren an der Anregungsschwelle und außerhalb der Resonanz verglichen.

Von verschiedenen Autoren konnten so die Beiträge direkter und ladungstransferartiger Emissionen in Kobaltoxiden und anderen Übergangsmetallverbindungen identifiziert werden [46, 79, 198, 201].

Ein Problem bei der Diskussion von Intensitätsvariationen in ResPES-Messreihen stellt die in der Regel unbekannte Energieabhängigkeit und relative Größe der

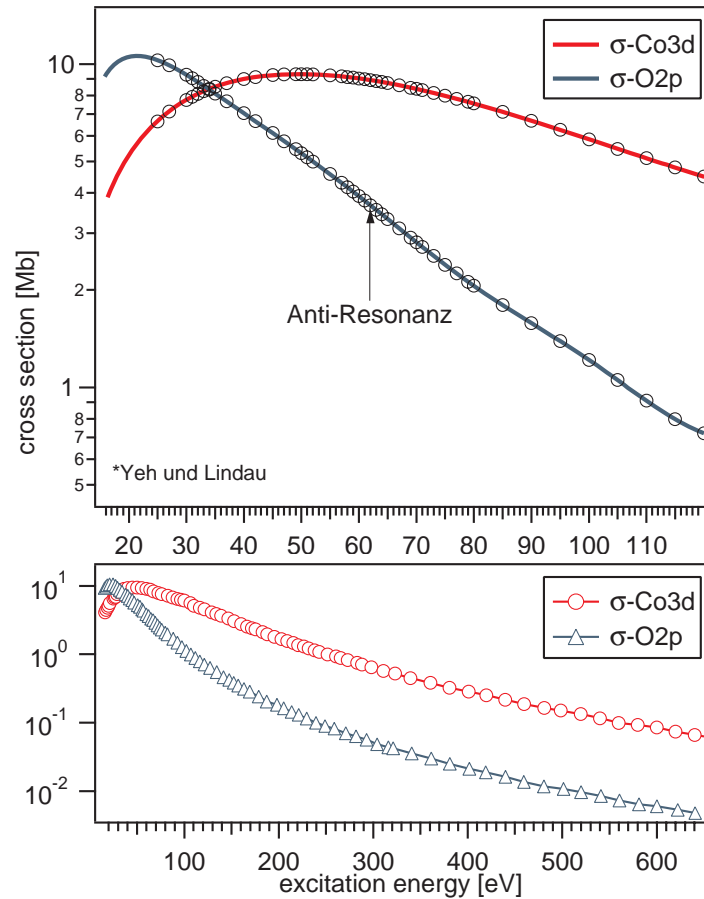
Photoionisationswirkungsquerschnitte (CS) der einzelnen Valenzbandbeiträge dar. Als Näherung können aber beispielsweise die theoretischen Wirkungsquerschnitte freier Atome nach Yeh und Lindau herangezogen werden [179]. Der Valenzbandbereich von  $\text{LiCoO}_2$  wird vor allem durch Beiträge von Co3d- und O2p-abgeleiteten Orbitalen dominiert, daneben können Beiträge von Lithium- und anderen orbitalen Ursprungs vernachlässigt werden (siehe Abbildung 10.14 auf Seite 166). Die atomaren Co3d- und O2p-Wirkungsquerschnitte nach Yeh und Lindau sind in Abbildung 11.4 dargestellt. Da die VB-DOS von  $\text{LiCoO}_2$  auf Grund der deutlichen kovalenten Bindungsanteile sich nicht aus atomaren Beiträgen zusammensetzt muss eine weitere Näherung gemacht werden. Gemäß eines Modells von Gelius *et al.* leiten sich die Photoionisationswirkungsquerschnitte von Molekülorbitalen (MO) aus den Wirkungsquerschnitten der beteiligten Atomorbitale (AO) der jeweiligen Elemente ab [202]. Demnach kann der Verlauf mit der Anregungsenergie durch eine Linearkombination der theoretischen Wirkungsquerschnitte angenähert werden. Im Extremfall verhalten sich die Wirkungsquerschnitte also wie der „atomaren“ O2p- bzw. Co3d-Orbitale. Die Gültigkeit dieses Modells wurde allerdings nur semi-quantitativ für Anregungsenergien  $>50$  eV für Gase mit diskreten Molekülorbitalen bewiesen [202]. Diese Annahmen wurde allerdings schon von verschiedenen Autoren auf Festkörper übertragen [201, 203].

### Resonante Multi-Atom Photoelektronenspektroskopie (MARPE)

Neuere Studien weisen auf die mögliche Existenz von sogenannter „Multi-atom resonant photoemission“ hin. Qualitativ besagt die Theorie der *MARPE*, dass die Photoelektronenintensität eines Rumpfniveaus an einem Atom durch die resonante Rumpfniveauabsorption eines anderen beeinflusst wird [204]. Dieser Effekt wurde von Hu *et al.* an Re-Komplexen beobachtet, die sich allerdings in der Gasphase befanden [205]. Die Komplexe zeigten eine starke  $\text{Re}5p \rightarrow 5d$ -Resonanz. Erstaunlicherweise wurde bei dieser Anregungsenergie ebenfalls eine Resonanz in den Ligan-denorbitalen beobachtet. Ein vergleichbarer Effekt trat bei der Untersuchung verschiedener Übergangsmetalloxiden auf und wurde von Kay *et al.* einem MARPE-Mechanismus zugeordnet [204]. Die Autoren diskutierten auch weitere mögliche Erklärungen, wie die Durchmischung von Orbitalen <sup>3</sup> oder die Aufhebung der

---

<sup>3</sup>*orbital mixing*, Wechselwirkung zwischen Orbitalen, Hybridisierung durch Linearkombination berücksichtigt (CI).

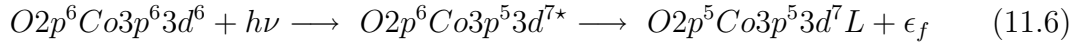


**Abbildung 11.4:** In dieser Abbildung sind die atomaren Co3d- und O2p-Wirkungsquerschnitte abgebildet. Für die Auswertung wurden die Daten von Yeh und Lindau digitalisiert [179]. In der oberen Abbildung ist der für das Experiment relevante Bereich, sowie die verwendeten Anregungsenergien dargestellt. Die untere Abbildung zeigt den Verlauf für einen größeren Energiebereich.

Translationssymmetrie. Die Autoren Kikas *et al.* analysierten MARPE-Effekte in Übergangsmetallchloriden [206]. An der Metall-2p-Anregungsschwelle wurde eine Verstärkung des Cl2p-Signals von 29% für  $\text{MnCl}_2$ , 21% für  $\text{CrCl}_2$ , 17% für  $\text{VCl}_2$  und 11% im Falle von  $\text{KCl}$  beobachtet. Die systematische Abnahme des Effekts wurde mit der unterschiedlichen Ausdehnung der angeregten 3d-Wellenfunktion durch den kleiner werdenden Überlapp der 3d-2p-Orbitale erklärt.

Durch einen solchen Effekt würde entweder die Intensität der Ladungstransferendzustände gesteigert werden (Gleichung 11.6), oder die direkte PE aus O2p-

Zuständen. Bei der Auswertung von ResPES-Daten muss diese Möglichkeit daher in Betracht gezogen werden.



Durch Messungen des O1s-Niveaus mit Anregungsenergien im Bereich des Co2p $\rightarrow$ 3d-Übergangs ( $E_A = 778\text{--}780\text{ eV}$ ) konnte allerdings ein solcher Effekt für von LiCoO<sub>2</sub> ausgeschlossen werden, da es zu keiner hinreichenden Abweichung vom monotonen Verlauf der O1s-Intensität kam.

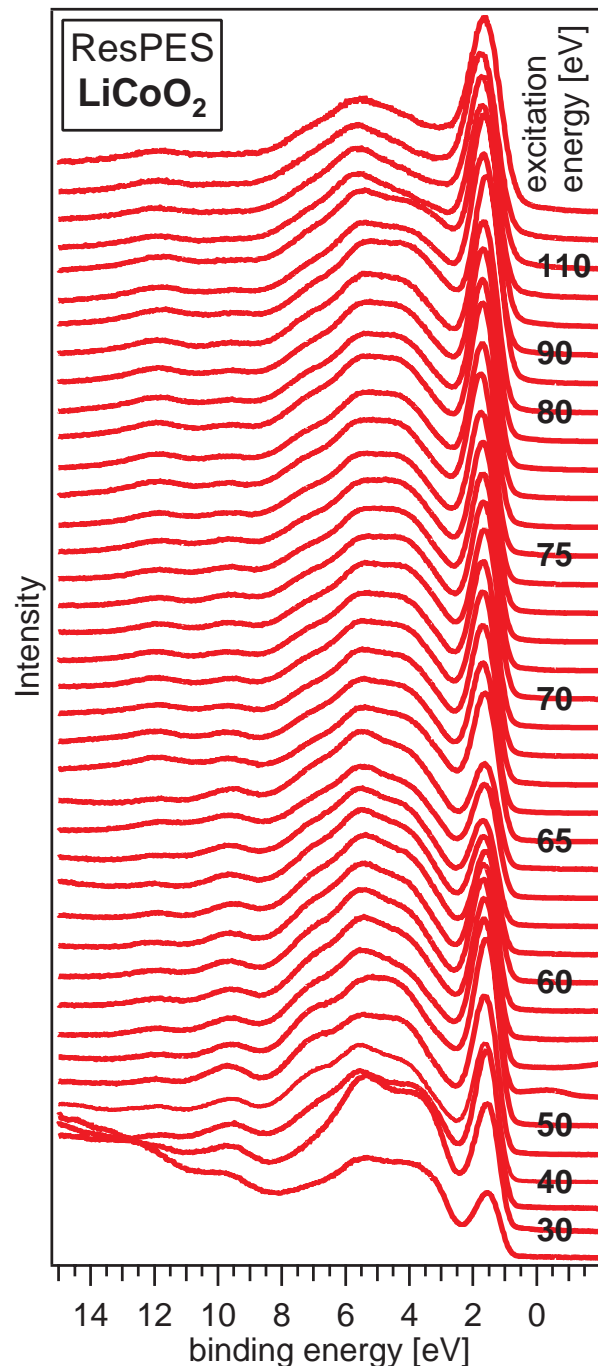
### 11.1.2 ResPES: Experimentelles Vorgehen

Für die ResPES-Untersuchung der Valenzbandstrukturen dünner LiCoO<sub>2</sub>-Schichten erfolgte die Anregung mit Photonenenergien zwischen 20–120 eV. Die Anregungsenergie wurde in Schritten von 2–5 eV erhöht. Im interessanten Bereich von ca. 50–70 eV um die Co3p–3d-Resonanz bei etwa 62 eV wurden die Spektren in 1 eV-Schritten aufgenommen. Ab 80 eV erfolgten die Messungen alle 10 eV, da ab diesen Anregungsenergien weniger deutliche Variationen der Wirkungsquerschnitte beobachtet wurden. Die Energiekalibrierung des Spektrometers wurde mit Referenzmessungen sichergestellt ( $E_f(\text{Au})$ ).

Zur Auswertung der Messreihe wurde die Intensität der Spektren zunächst auf den Photostrom des hinter dem Monochromator angeordneten Röntgenfokussier spiegels ( $\propto I(h\nu)$ ) normiert. Die Korrektur des inelastischen Untergrundes erfolgte durch Abzug der Shirley-Funktion bzw. durch Verwendung eines Polynoms höherer Ordnung bei niedrigen Anregungsenergien zur Anpassung der Sekundärelektronenkante.

Die eigentliche Separation der Valenzbandanteile die ein resonantes Verhalten zeigen von nicht-resonanten Beiträgen gelang durch Bildung von Differenzspektren. Eine Besonderheit war hierbei die dominante Anti-Resonanz der Co3d-artigen Emission am Valenzbandmaximum. Im Falle von V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> konnten über die Bildung der Differenz aus einem Spektrum vor der 3p–3d-Resonanz und dem in Resonanz die V3d-Anteile erhalten werden, die eine Verstärkung erfahren (konstruktive Überlagerung mit direkter PE) [207]. Im Vergleich dazu wurde für LiCoO<sub>2</sub> eine 3p–3d-Anti-Resonanz ( $h\nu = 62\text{ eV}$ ) der Co-artigen Emissionen bei 1.4 eV beobachtet. Wie





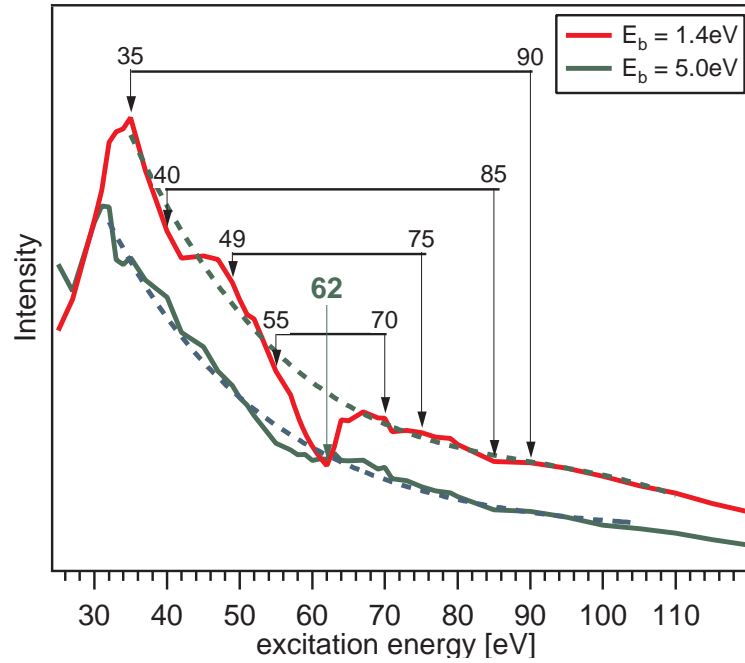
**Abbildung 11.5:** Gezeigt ist eine Messreihe, in der das  $\text{LiCoO}_2$ -Valenzband mit Photonenenergien zwischen 20 und 120 eV spektroskopiert wurde. Die Messungen wurden am Strahlrohr TGM7 des Synchrotrons BESSYII in Berlin durchgeführt.

zuvor beschrieben ist ein solches Verhalten typisch für Ladungstransferzustände. Da durch die Anti-Resonanz ein Intensitätsminimum auftritt, ist ein anderes Vorgehen für die Separation dieser Zustände nötig. Hierfür wurde das Spektrum in Resonanz ( $S_R$ ) mit einem generierten Spektrum an der 3p–3d-Absorptionsschwelle ohne resonante Anteile (*off-res*,  $\bar{S}_{oR}$ ) verglichen. Dieses Spektrum wurde erzeugt, indem über Spektrenpaare mit vergleichbarem Abstand vor und nach der Resonanz gemittelt wurde. Wie in Abbildung 11.6 veranschaulicht, wurde darauf geachtet, dass die Anregungsenergien hinreichend weit unter- und oberhalb der Resonanzenergie liegen, um den Einfluss resonanter Anteile auszuschließen. Problematisch ist hierbei die Normalisierung/Wichtung der einzelnen Spektren bedingt durch die unterschiedlichen Verläufe der O2p- und Co3d-Wirkungsquerschnitte. Um dies zu berücksichtigen, wurden die Intensitätsverläufe der Valenzbandemissionen in Abhängigkeit von der Photoenergie mit einer Exponentialfunktion angepasst und damit der monotone Verlauf der Wirkungsquerschnitte anzunähern. Dies erfolgte konsistent nach Yeh und Lindau und ist ebenfalls im Einklang mit dem Gelius-Modell. Da die Transmissionsfunktion des Spektrometers durch die Normierung der Daten auf den Spiegelstrom berücksichtigt wurde, können die Intensitätsvariationen an der Co3p–3d-Absorptionskante daher auf ResPE-Effekte zurückgeführt werden.

Das berechnete Spektrum ohne resonante Anteile ( $\bar{S}_{oR}$ ) wurde aus Spektrenpaaren  $S(a, b)$  gebildet, die symmetrisch um die Anti-Resonanz liegen ( $\frac{h\nu(a)+h\nu(b)}{2} = 62\text{eV}$ ). Die Einzelspektren wurden auf die Intensität des mit der Exponentialfunktion angepassten Verlaufs der Co3d-artigen Emission bei  $E_b(A) = 1.4\text{eV}$  an der Anti-Resonanz ( $I_R^{\text{exp}}$ ) normiert:

$$S_{oR}(a, b) = \frac{I_R^{\text{exp}}/I(a) \cdot S(a) + I_R^{\text{exp}}/I(b) \cdot S(b)}{2} \quad (11.7)$$

Das *off-res* Spektrum an der Anti-Resonanz wurde aus diesen  $S_{oR}(a, b)$  Spektren gemittelt:  $\bar{S}_{oR} = \sum_i \frac{S_{oR,i}(a,b)}{i}$ . In Abbildung 11.7 sind das gemessene Spektrum ( $S_R$ ) und das generierte Spektrum ohne Resonanzeffekte der Co3d-Zustände für die Schwellenenergie von  $h\nu = 62\text{eV}$  ( $\bar{S}_{oR}$ ) gezeigt. Durch Bildung der Differenz aus diesen Spektren werden die spektralen Anteile separiert, die keine Resonanzeffekte aufweisen. Da MARPE-Effekte ausgeschlossen werden können, handelt es sich dann um sauerstoffartige Zustände ( $S_{O2p} = \bar{S}_{oR} - S_R$ ). Subtrahiert man dieses Differenzspektrum wiederum von dem ursprünglichen an der 2p–3d-Anregungsschwelle,

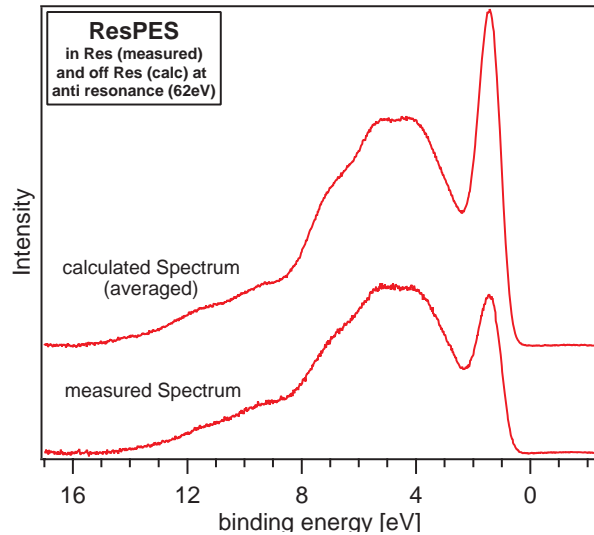


**Abbildung 11.6:** Vorgehen bei Auswertung: Dargestellt ist die Anpassung des Intensitätsverlaufs der 3d-Emission ( $E_b = 1.4 \text{ eV}$ ) und einer Emission des Sauerstoffbandes ( $E_b = 5.0 \text{ eV}$ ). Für die Berechnung des gemittelten Spektrums ohne Resonanzeffekte (*off res*) wurden Differenzspektren aus den markierten Spektrenpaaren gebildet, die zuvor auf die Intensität der Anpassung der 3d-Emission bei 62 eV normiert wurden.

werden die kobaltartigen Anteile erhalten ( $S_{\text{Co}3d} = S_R - S_{\text{O}2p}$ ). Das Ergebnis dieser Separation ist in Abbildung 11.8 dargestellt.

### 11.1.3 ResPES: Ergebnisse und Diskussion der Daten

Im Folgenden wird diskutiert, welche Informationen an der  $\text{Co}3p$ – $3d$ -Anregungsschwelle über den Charakter von Endzuständen, die Beiträge zum Valenzband liefern, erhalten werden konnten. Mit dem im vorangegangenen Abschnitt beschriebenen Vorgehen gelang die Separation von resonanten und nicht-resonanten Anteilen des Valenzbandspektrums von  $\text{LiCoO}_2$ . Hierbei kann angenommen werden, dass die Anregung von Elektronen aus dem  $\text{Co}3p$ -Niveau nur in unbesetzte Zustände mit Co-Charakter erfolgt. Aus diesem Grund kann der Ursprung der nicht-resonanten Beiträge auf  $\text{O}2p$ -artige Zustände zurückgeführt werden. Hingegen leiten sich daher die resonanten Anteile aus Co-artigen Orbitalen ab. In Abbildung 11.8 ist das Er-



**Abbildung 11.7:** Vergleich eines gemessenen Spektrums in der Anti-Resonanz und eines gemittelten Spektrums ohne resonante Anteile.

gebnis dieser Separation gezeigt. Ein Vergleich der separierten kobaltartigen Anteile mit einem XP Al-K $\alpha$  Spektrum macht deutlich, dass bei hohen Anregungsenergien ( $E(\text{Al-K}\alpha) = 1486.6 \text{ eV}$ ) praktisch nur noch die Co-artigen Strukturen beobachtet werden. Ab Anregungsenergien von 100 eV ist die Valenzbandform vergleichbar mit der von XP-Messungen, auf Grund der starken Abnahme des Wirkungsquerschnittsverhältnisses  $\frac{\sigma_{\text{O}2p}}{\sigma_{\text{Co}3d}}$  mit steigender Photonenenergie (Abbildung 11.4). Der Intensitätsabnahme der Emissionen bei  $5.2 \pm 2 \text{ eV}$  lässt daher auf Beiträgen von in erster Linie sauerstoffartigen p-Zuständen schließen [46]. Die große Ähnlichkeit der separierten Co-abgeleiteten Zustände mit dem XP Al-K $\alpha$ -Spektrum belegt die Gültigkeit des Vorgehens.

Die Separation zeigt eine Unterteilung des Valenzbandes in eine niedrig liegende Co-artige Hauptemission (A) zwischen 0–2 eV sowie ein Band (C–E) bei 3–8 eV das vornehmlich über direkte PE aus O2p-artigen Zuständen zum Endzustand beiträgt (Vergleiche mit Anpassung der Valenzbandregion in Abbildungen 10.13 auf Seite 162 und 10.14 auf Seite 166). Im Vergleich zur Hauptemission scheint die orbitale Durchmischung in diesem Band größer zu sein. Ferner ist bei  $E_b(\text{G})12 \text{ eV}$  auch der Co-artige Satellit zu erkennen.

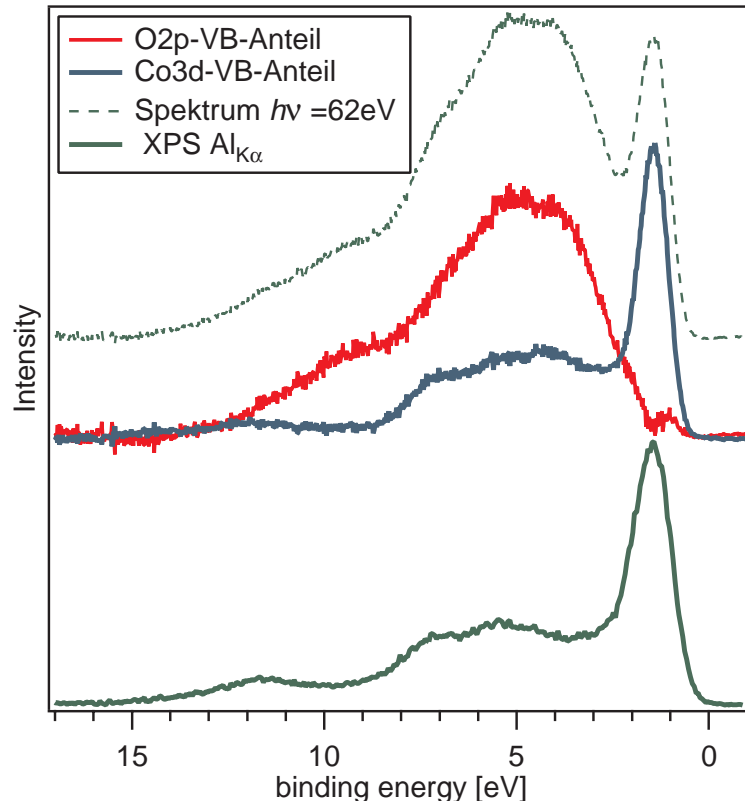
Zwischen diesen Bändern befindet sich Emission (B) bei 2–3 eV. Diese Emission besitzt einen etwa gleich großen Anteil aus sauerstoff- und kobaltartigen Zuständen, wie in den Abbildungen 11.8 und 11.9 nachzuvollziehen ist. Diese Emission spielt

eine wichtige Rolle bei der Ladungskompensation bei der Auslagerung von Lithiumionen in einem elektrochemischen Experiment (Kapitel 12.6). Während Komponente A  $\text{Co}^{3+}$ -Ionen zuzuordnen ist, wird Emission B durch die Oxidation zu  $\text{Co}^{4+}$  verstärkt. Eine Beteiligung von Sauerstoffzuständen bei der Ladungskompensation ist hierbei nicht auszuschließen.

Für unterschiedliche Präparationen in Abbildung 11.9 sind vor allem Unterschiede den sauerstoffartigen Zustände zu beobachten. Die Emissionen F und H sind gemäß der Diskussion in Kapitel 10.1.2 (siehe auch Abbildung 10.17 auf Seite 171) typisch für Carbonatgruppen. Anhand der ResPE-Daten wird deutlich, dass diese Strukturen nicht aus Co-Beiträgen resultieren (sondern O, C). Mit der Bildung von Fremdphasen nimmt damit die relative Intensität der  $\text{Co}3d$ -Hauptemission im Valenzband ab und es ist ein geringer Anstieg der Halbwertsbreite zu beobachten. Betrachtet man die resonierenden Co-artigen Zustände im  $\text{LiCoO}_2$ -Valenzband isoliert, können hier die Endzustandsbeiträge genauer klassifiziert werden. Mittels ResPES ist die Unterscheidung von Endzuständen möglich, die aus einem L–M-Ladungstransfer bzw. aus direkter Photoemission resultieren. Bei Ladungstransferzuständen ist eine Abnahme der spektralen Intensität beim Überschreiten der  $3p$ – $3d$ -Anregungsschwelle zu erwarten (siehe Abschnitt 11.1.4). Die „ $\text{Co}3d$ “-Emission bei  $1.4\text{ eV}$  kann daher mit einem  $\text{Co}3d^6 L$ -Ladungstransferendzustand identifiziert werden, da dieser beim Überschreiten der  $3p$ – $3d$ -Anregungsschwelle eine deutliche Abschwächung zeigte. Dagegen erfuhr die Satellitenemission bei  $12\text{ eV}$  einen Intensitätszuwachs, was zur Identifikation als  $\text{Co}3d^5$ -Endzustand der direkten Photoemission führte.

In Bezug auf die Bindungsverhältnisse stellt diese Anti-Resonanz einen Nachweis für kovalente Bindungsanteile dar, da hierdurch erst ein L–M-Ladungstransfer erfolgen kann. Hingegen ist eine Intensitätserhöhung in der Resonanz gleichbedeutend mit nicht-bindenden Anteilen im Valenzband, d.h. Beiträgen mit ionischen oder atomaren Charakter.

Der relativ schwache Beitrag der direkten PE zum Endzustand ( $|\text{Co}3d^{5+}\rangle$ ) und die hohe Intensität des Ladungstransferendzustands deuten auf eine starke Hybridisierung der  $\text{Co-}t_{2g}$ -abgeleiteten Zustände mit  $\text{O}2p$ -Valenzorbitalen hin.

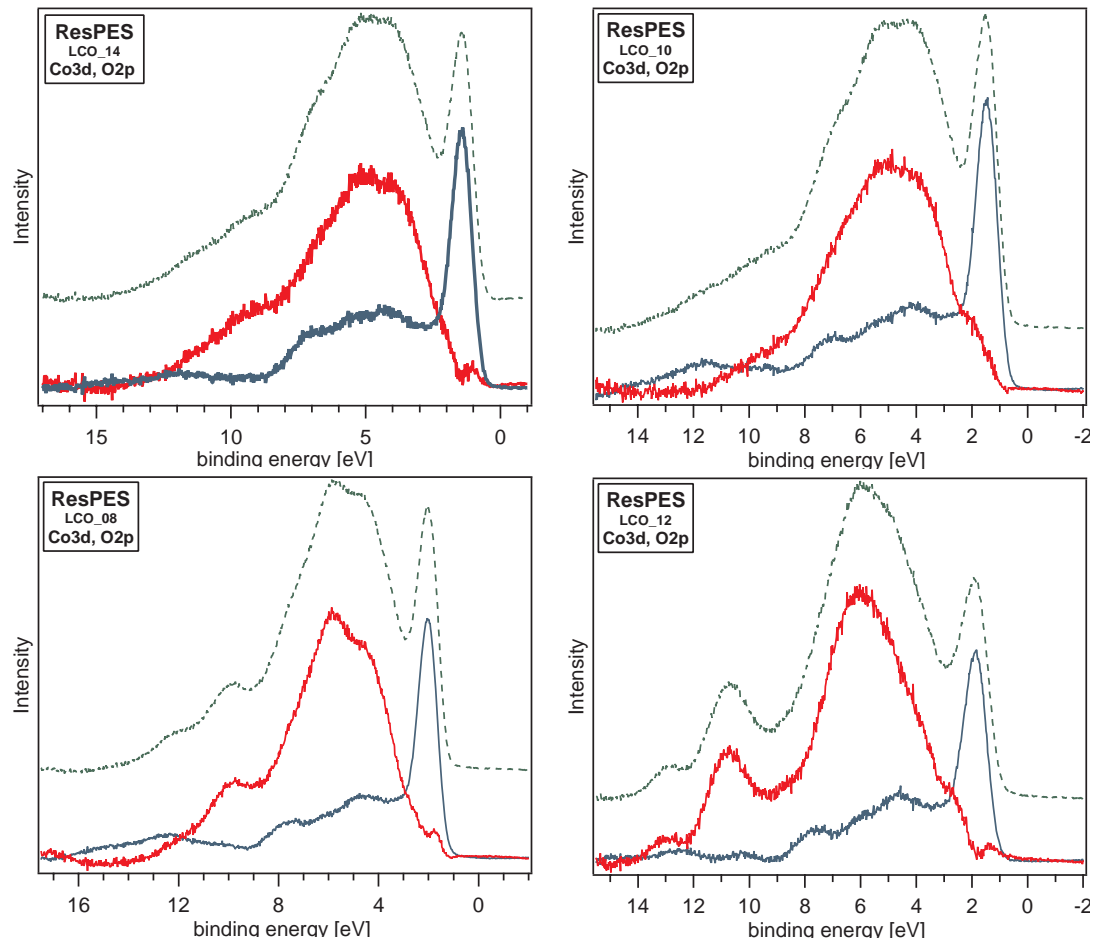


**Abbildung 11.8:** Die Co3d- und O2p-Anteile wurden separiert. Der Vergleich mit einem XP Al  $K\alpha$  Spektrum zeigt, dass bei hohen Anregungsenergien ( $h\nu=1486.6$  eV) praktisch nur Co-artige Valenzbandanteile zum Spektrum beitragen.

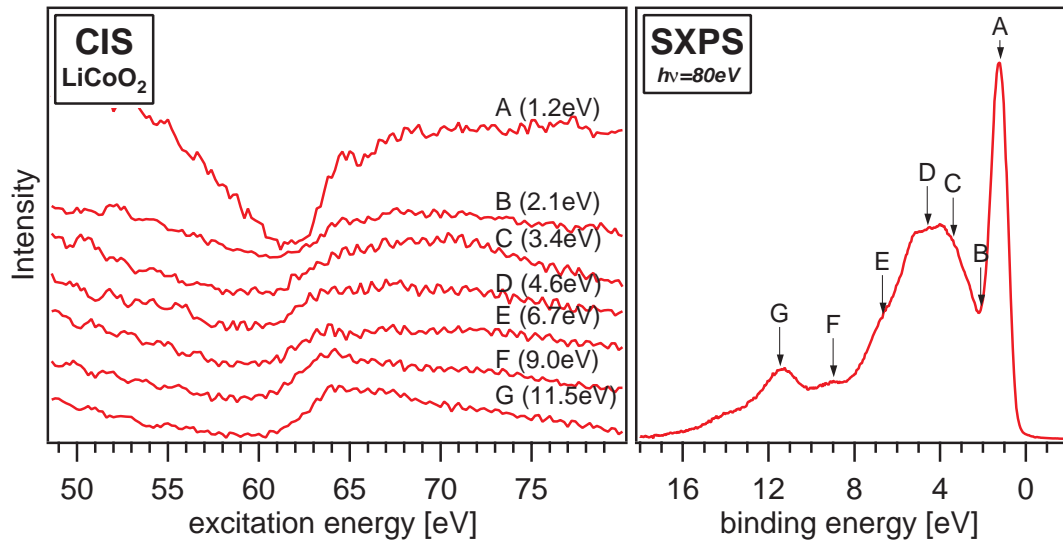
#### 11.1.4 CIS-Messungen

Messungen im *constant initial state*-Modus (CIS) sind besonders geeignet, um resonante Effekte zu untersuchen. Voraussetzung hierfür ist allerdings, dass keine Dispersion der Zustände auftritt<sup>4</sup>. In diesem Modus wird für eine vorher festgelegte Bindungsenergie die Intensität der PE in Abhängigkeit von der Energie der anregenden Strahlung aufgenommen (Abbildung 6.7 auf Seite 78). Für die Analyse der Bindungssituation von  $\text{LiCoO}_2$  wurden diese Messungen bei verschiedenen Bindungsenergien im Valenzbandbereich durchgeführt, wobei die Photonenenergie im Bereich von 30–100 eV variiert wurde, in dem die Anregungsschwelle für Co3p–Co3d-Übergänge liegt. Über diesen Weg können Beiträge der unterschiedlichen Endzustände identifiziert werden. Im Vergleich zu den zuvor behandelten ResPE-Messreihen kann das Resonanzverhalten einzelner Emissionen mit besserer

<sup>4</sup>Für  $\text{LiCoO}_2$  wurde in den ResPES-Messungen keine Dispersion beobachtet.



**Abbildung 11.9:** Der Vergleich unterschiedlicher Präparationen zeigt, dass die Separation der Valenzbandanteile reproduzierbar ist. Während der Beitrag durch Co-abgeleitete Zustände weitgehend konstant bleibt, fallen Abweichungen im O-Anteil auf. Die verunreinigungsfreien Präparationen bei 400 und 500 °C (oben) liefern vergleichbare Co- bzw. O-Anteile. Treten Verunreinigungsphasen wie Lithiumoxide oder Carbonatverbindungen auf (unten), so spiegelt sich dies im separierten O-Beitrag wider (bzw. im Falle der Carbonate der zusätzlichen C-Beiträge).



**Abbildung 11.10:** *Constant initial state* Messungen (CIS) an bestimmten Punkten A–G der Valenzbandstruktur von LiCoO<sub>2</sub>. Deutlich zu erkennen ist die Änderung des Resonanzverhaltens für die einzelnen Emissionen.

Auflösung in Abhängigkeit von der Anregungsenergie beobachtet werden.

Auf Grundlage einer Analyse der Valenzbandregion von LiCoO<sub>2</sub> mittels ResPES wurde von van Elp *et al.* die Valenzbandemission bei 1.4 eV und der Satellit bei 12 eV einem vorwiegend 3d-abgeleiteten Charakter zugeordnet [46]. In beiden Fällen wurde auf eine Anti-Resonanz geschlossen, da ein Vergleich zwischen dem Spektrum in (62 eV) und einem *nach* (63 eV) der Anti-Resonanz eine relative Abschwächung beider Emissionen zeigte, die dementsprechend als kobaltartig diskutiert wurden. Allerdings würde der Satellit in dieser Betrachtungsweise einen Ladungstransfercharakter besitzen. Das Vergleichsspektrum, das mit einer Photonenenergie von 62 eV aufgenommen wurde, liegt nahe an der Resonanz und wird daher noch von dieser beeinflusst. Die CIS-Messungen in Abbildung 11.10 zeigen jedoch deutlich, dass sich das Resonanzverhalten beider Emissionen (A, G) grundlegend unterscheidet.

Anhand der Messungen ist ein Übergang erkennbar von einer deutlichen Anti-Resonanz zu einer schwach ausgeprägten Resonanz. Für die „3d“-Emission A (und B) ist eine Abschwächung zu beobachten, d.h. es liegt ein  $3d^{n+1}L$ -Endzustand vor, in dem das photoinduzierte Loch durch ein transferiertes Ligandenelektron abgeschirmt wird. Für Emission B ist dies weniger deutlich zu erkennen, da die Intensität insgesamt geringer ist und der Sauerstoffanteil bei etwa 50% liegt. Im sauerstoff-



artigen Band C–E ist die Resonanz am schwächsten ausgeprägt, da hauptsächlich  $\text{O}2p$  mit nur geringen Co-Anteilen vorliegen. Der Übergang von A–G von der Anti-Resonanz ( $3d^{n+1}L$ ) zur Resonanz zeigt daher, dass der Satellit als unabgeschirmter  $3d^n$ -Endzustand aus der direkten Photoemission zu erklären ist. Im Vergleich zu den restlichen Emissionen wurde diese am deutlichsten verstärkt (CIS).

Das an der Anregungsschwelle auftretende Intensitätsminimum der L–M-Ladungstransferzustände lässt sich dadurch erklären, dass die Übergänge aus Ladungstransferzuständen zwar noch kohärent sind, aber nicht mehr konstruktiv mit der Autoionisation überlagern, wie im Falle der direkten Photoemission. Bedingt durch die Umverteilung der Ladungsdichte am Übergangsmetallion durch den Ladungstransfer resultiert eine Phasenverschiebung beider Prozesse, die zu einer destruktiven Interferenz und damit einer Anti-Resonanz führt. Dies kann anhand eines Vergleiches der CIS-Intensitätsverläufe in Abbildung 11.10 mit den Fano-Profilen aus Abbildung 11.3 nachvollzogen werden. Der Asymmetrieparameter  $q$ , der die Phaseninformationen enthält, nimmt ausgehend von Emission A zu Emission G hin zu. Dieser graduelle Übergang von  $d^5$ - und  $d^6L$ -Endzuständen macht deutlich, dass keine klare Trennung zwischen Satelliten- und Hauptemissionscharakter erfolgen kann. In den CIS-Messungen ist vielmehr ein Übergang zwischen beiden Extremen zu beobachten (Hauptmission:  $3d^6L$  (+  $3d^5$ ); Satellit  $3d^5$  (+  $3d^6L$ )). Während der erzeugte Lochzustand der kobaltartigen Emission A durch den L–M-Ladungstransfer abgeschirmt wird und daher eine niedrige Bindungsenergie besitzt, werden andere kobaltartige Lochzustände schlechter oder nicht abgeschirmt (G) und treten daher bei höheren Bindungsenergien im Bereich des mit ResPES separierten Sauerstoffbandes auf. Wie bereits eingehend diskutiert wurde, ist dies wiederum ein Ausdruck für die Kovalenz der Co–O-Bindung bzw. der Hybridisierung von O- und Co-Zuständen in  $\text{LiCoO}_2$ .

## 12 Röntgenabsorptionsspektroskopie an LiCoO<sub>2</sub>-Schichten

### 12.1 Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS)

#### 12.1.1 Physikalisches Prinzip

Die Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS) ist eine wichtige Methode zur Untersuchung der lokalen elektronischen und geometrischen Struktur von Molekülen oder Festkörpern.

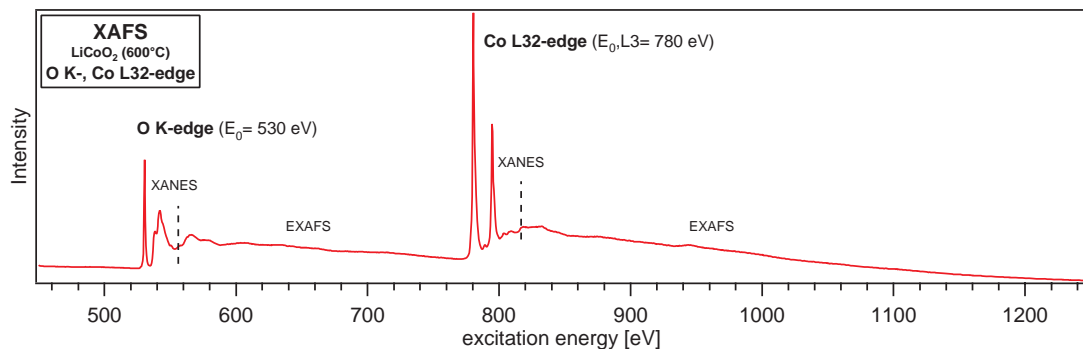
Röntgenabsorption findet statt, wenn die Energie der anregenden Röntgenstrahlung die Bindungsenergie eines Rumpfniveauelektrons überschreitet und dieses in unbesetzte gebundene oder freie Zustände angeregt werden kann. Sind diese Voraussetzungen gegeben, kommt es beim Durchfahren der Anregungsenergie zu einem sprunghaften Anstieg des Absorptionskoeffizienten an der Absorptionskante.

Anhand der Übergänge in gebundene Zustände sind im Nahkantenbereich Aussagen über die elektronische Struktur möglich. Eine Übersicht über die Untersuchung der Nahkantenstruktur von Übergangsmetalloxiden liefert beispielsweise ein Artikel von Chen [208].

Oberhalb der Kante ist dem eigentlich monotonen Verlauf des atomaren Absorptionskoeffizienten des Absorbers eine Feinstruktur überlagert, die strukturelle Informationen beinhaltet, die sogenannte Röntgenabsorptionsfeinstruktur (XAFS).

Zustande kommt diese oszillierende Feinstruktur durch die Rückstreuung des Photoelektrons an den umgebenden Atomen. Die Interferenz der ein- und auslaufenden Elektronenwelle am Absorber verursacht eine Modulation des Röntgenabsorptionskoeffizienten, die als XAFS (*x-ray absorption fine structure*) bezeichnet wird. Eine erhöhte Amplitude durch konstruktive Interferenz erhöht wiederum die Absorption am absorbierenden Atom, umgekehrt nimmt die Absorption bei destruktiver Interferenz ab [209].

Abhängig von der kinetischen Energie des Photoelektrons werden zwei Bereiche



**Abbildung 12.1:** Übersicht über die XANES- und EXAFS-Regionen der O K- und Co L-Absorptionskanten einer HT- $\text{LiCoO}_2$ -Dünnschichtprobe. Das Spektrum wurde im oberflächenempfindlichen SEY-Modus (*secondary electron yield*) aufgenommen.

unterschieden (Abbildung 12.1).

Der erste Bereich eines XA-Spektrums nahe der Absorptionskante wird als XANES (*x-ray absorption near-edge structure*, 0–50 eV)<sup>1</sup> bezeichnet, der daran anschließende als EXAFS-Bereich (*extended x-ray absorption fine structure*) kann sich über einige 100 eV oberhalb der Kante erstrecken.

Die Nomenklatur der Absorptionskanten richtet sich hierbei nach dem Rumpfniveau, aus dem das Elektron angeregt wird, z.B.  $1s = K$  oder  $2s = L_I$ ,  $2p_{1/2} = L_{II}$  und  $2p_{3/2} = L_{III}$ .

Die Röntgenabsorptionsspektroskopie basiert auf der Detektion eines zur Absorption proportionalen Signals, wie der transmittierten Strahlung oder Sekundäremissionen, wie Fluoreszenzstrahlung oder Auger- bzw. Sekundärelektronen. Die Methode eignet sich für die Untersuchung von sowohl kristalliner als auch amorpher oder gasförmiger Substanzen.

Während der XANES-Bereich Informationen über die elektronische Struktur des Materials beinhaltet, können aus dem EXAFS-Signal Informationen über die lokale Struktur um den Absorber extrahiert werden. Im Nahkantenbereich, XANES, sind ebenfalls strukturelle Informationen enthalten, deren Auswertung allerdings wesentlich komplexer ist. In der Regel wird dieser Bereich genutzt, um Informationen über die lokale elektronische Struktur des Absorbers zu analysieren. Durch die Anregung des Photoelektrons in Leitungsbandzustände sind Rückschlüsse auf unbesetzte Zustände möglich.

<sup>1</sup>Gleichbedeutend mit NEXAFS (*near-edge x-ray absorption fine structure*).

In der Dipolnäherung sind gemäß der Auswahlregel nur Übergänge in unbesetzte Zustände mit  $\Delta l = \pm 1$  erlaubt<sup>2</sup> ( $s \rightarrow p$ ,  $p \rightarrow d$ , ( $s$ )). Damit ist an der O K-Kante der Sauerstoffanteil im Leitungsband sichtbar und an der Co L-Kante dementsprechend der Anteil kobaltartiger Zustände (partielle Zustandsdichten, pDOS), da es sich bei der XAS um einen lokalisierten Prozess ohne „Querinteraktion“ zwischen Co- und O-Plätzen handelt. Ein XA-Spektrum liefert eine Faltung aus besetzten und unbesetzten Zuständen zwischen denen die Anregung erfolgt.

In dieser Arbeit wurden an  $\text{LiCoO}_2$ -Dünnschichtproben Übergänge zwischen  $\text{Li}1s$ - und  $\text{Li}2s$ -,  $\text{O}1s$ - und  $\text{O}2p$ - bzw.  $\text{Co}2p$ - und  $\text{Co}3d$ -Zuständen der entsprechenden Absorptionskanten analysiert. Im Hinblick auf die Untersuchung dieser Interkalationselektrode bietet die Sondenmethode XAS die Möglichkeit, elektronische und strukturelle Änderungen in Abhängigkeit vom Lithiumgehalt zu spektroskopieren. Die Analyse der unbesetzten Zustände in der XANES-Region kann Aufschlüsse darüber liefern, wie die kontrovers diskutierte Ladungskompensation während der Interkalationsreaktion abläuft (Kapitel 3.3.2). Ebenso lässt sich diese Methode anwenden, um den Einfluss der Präparationsbedingungen auf die elektronische Struktur der dünnen Schichten zu analysieren.

Die im Nahkantenbereich enthaltene elektronische Information erlaubt Aussagen über den Oxidationszustand der Ionen, den Grad der Hybridisierung bzw. über den kovalenten Anteil der Co–O-Bindung und den damit verbundenen Ladungstransfer zwischen Sauerstoffliganden und Kobaltionen.

Die strukturellen Informationen die aus der XAFS an der TMO-Kathode  $\text{LiCoO}_2$  gewonnen werden können, umfassen Bindungsabstände, Koordinationszahlen sowie Aussagen über die lokale Unordnung der Co-/O-Absorber als Funktion des Ladungszustandes oder der präparativen Bedingungen. Auch lassen sich indirekt Informationen über den Gitterplatz der Lithiumionen erhalten.

Prinzipiell erlaubt die Methode damit die Untersuchung von Degradationsmechanismen (Abschnitt 5.4) auf atomarer Ebene.

Ein besonderer Vorteil ist in diesem Zusammenhang die Möglichkeit der *in-situ* Untersuchung dünner Schichten unter UHV-Bedingungen. In dieser Arbeit wurde dafür das oberflächenempfindliche SEY-Signal (*secondary electron yield*<sup>3</sup>) detektiert.

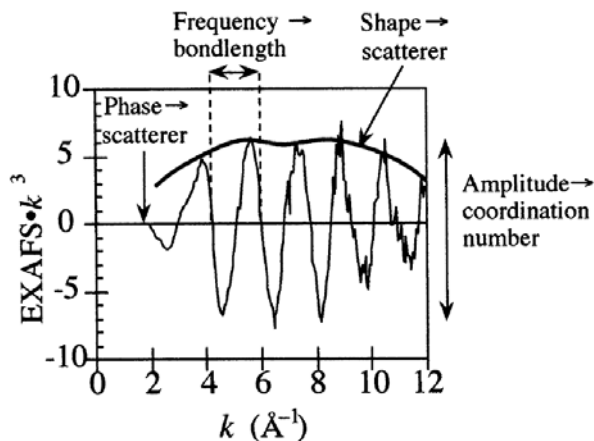
Im Folgenden wird eine kurze Übersicht über die Grundlagen dieser Methode ge-

---

<sup>2</sup>Andere Übergänge können bei Abweichungen der Symmetrie stattfinden.

<sup>3</sup>Die Zahl der generierten Photoelektronen (Sekundärelektronen) ist proportional zur Röntgenabsorption.

**Abbildung 12.2:** In erster Näherung ist die Amplitude der EXAFS  $\chi(k)$  proportional zur Koordinationszahl und die Frequenz der Oszillation ist antiproportional zur Bindungslänge. Die Phase der EXAFS und die Form der Amplitudenkurve beinhaltet Informationen über die Art des Streuers [211].



liefert. Für eine detaillierte Beschreibung sei auf die Fachliteratur verwiesen [145, 146, 210–212].

## 12.2 Röntgenabsorptionsfeinstruktur (XAFS)

Die Feinstruktur entsteht, wie bereits erwähnt, aus der Modulation des Röntgenabsorptionskoeffizienten durch die konstruktive oder destruktive Interferenz der zueinander kohärenten auslaufenden und rückgestreuten Photoelektronenwelle. Mit steigender Anregungsenergie nimmt auch die kinetische Energie des Photoelektrons zu bzw. die Wellenlänge ab, wodurch sich die Interferenzbedingung ändert. So würde sich für ein einzelnes Absorber-Streuer-Paar eine sinusartige Oszillation des Absorptionskoeffizienten ergeben. In einem realen System stellt die XAFS eine Superposition der Beiträge aller Streuprozesse („Streupfade“) dar.

Auf Grund der beschränkten elastischen Reichweite des Photoelektrons und diversen Dämpfungsfaktoren wird die Feinstruktur des Röntgenabsorptionskoeffizienten in der von Kronig aufgestellten Theorie als Streuung des Photoelektrons in einer kurzreichweitigen Ordnung beschrieben [213, 214].

In Abbildung 12.2 ist dargestellt wie Strukturinformationen, wie Bindungsabstände zwischen Absorber und Streuern, Koordinationszahlen oder Informationen über die Art des Streuers, in die Oszillationen des Röntgenabsorptionskoeffizienten eingehen. Um diese Parameter aus den Daten extrahieren zu können sind einige Umformungen („Datenreduktion“) nötig.

Üblicherweise wird die Anregungsenergie  $E$  in den Wellenvektor  $k$  des Photoelek-

trons umgerechnet (Gleichung 12.1). Der Wellenvektor wird somit über die Schwellenenergie  $E_0$  an der Absorptionskante definiert.

$$k = \sqrt{\frac{2m_e(E - E_0)}{\hbar}} \quad (12.1)$$

Die EXAFS-Oszillation  $\Delta\mu = \mu - \mu_0$  werden auf den, vom Kantensprung abgesehen, strukturlosen und monotonen atomaren Absorptionskoeffizient  $\mu_0$  normiert. Die so aus dem Spektrum extrahierte EXAFS-Modulation wird als  $\chi(k)$  bezeichnet und kann in folgender Form parametrisiert werden:

$$\chi(k) = \frac{\Delta\mu}{\mu_0} = \sum_R \frac{N_R \cdot S_0^2}{k \cdot R^2} \cdot |F(k)| \cdot e^{\frac{-2R}{\lambda(k)}} \cdot e^{-2k^2\sigma^2} \cdot \sin(2k \cdot R + \Phi(k)) \quad (12.2)$$

Gleichung 12.2 basiert auf einer Veröffentlichung von Sayers *et al.* [215] und beschreibt die Streuung der Elektronenwelle durch  $N_R$  Nachbaratome im Abstand  $R$  zum Absorber [210–212].  $N_R$  wird oft auch als Koordinationszahl bezeichnet und gibt die Anzahl gleichartiger Streuer um den Absorber an. In dieser Gleichung wird über alle Abstände  $R$  summiert, wobei die Orientierung der Probe dadurch sphärisch gemittelt wird. In der Praxis werden gleichartige, nicht weiter auflösbare Absorber-Streuer-Paare zu Koordinationsschalen zusammengefasst.

Der Sinus-Term  $\sin(2k \cdot R + \Phi(k))$  in Gleichung 12.2 beschreibt die Energie- ( $k$ ) und Abstandsabhängigkeit ( $R$ ) der EXAFS-Oszillationen. Die sinusartigen Oszillationen werden ebenfalls von der Phasenverschiebung  $\Phi_j(k) = \phi_j(k) + 2\delta_A(k) + 2k \cdot R_j$  beeinflusst, die das Photoelektron auf dem Weg zwischen Streuer und Absorber erfährt. Der erste Term  $\phi_j(k)$  beschreibt die Phasenverschiebung auf Grund der Rückstreuung durch das  $j$ -ste Nachbaratom, wohingegen der zweite Term das doppelte der Phasenverschiebung durch das Absorberatom  $\delta_A(k)$  ist, durch das die Photoelektronenwelle läuft. Nachdem die Welle den Weg zwischen Absorber und Streuer hin- und zurück gelaufen ist, besitzt sie einen weiteren Phasenunterschied von  $2k \cdot R_j$  der zur gesamten Phasenverschiebung addiert wird.

Die Amplitude der zurück gestreuten Welle hängt im Wesentlichen von der Anzahl der Elektronen des Rückstreuers ab und wird durch die Rückstreuamplitudenfunktion  $F(k)$  berücksichtigt. Zudem berücksichtigt der Amplitudenreduktionsfaktor

$S_0^2$  intrinsische Verlustprozesse, die bei der Bildung des Lochzustandes im Rumpfniveau durch Sekundäranregungen entstehen<sup>4</sup> (Vielteilcheneffekte, z.B. *shake-up*) [210].

Bei der EXAFS handelt es sich um eine lokale Methode, da die Amplitude des Signals auf Grund der begrenzten Reichweite der Photoelektronen exponentiell abfällt (Kugelwelle). Die Information, die mit dieser Methode erhalten werden kann, beschränkt sich auf etwa  $10 \text{ \AA}$  um den Absorber. In das exponentielle Dämpfungsglied  $\exp(\frac{-2R}{\lambda(k)})$  geht daher die inelastische mittlere freie Weglänge der Photoelektronen  $\lambda(k)$  ein (Abschnitt 6.2.1 auf Seite 68).

Eine weitere exponentielle Dämpfung erfolgt durch den Debye-Waller-Faktor  $\sigma$  (DW), der die destruktive Interferenz durch geringfügig unterschiedliche Absorber-Streuer-Abstände berücksichtigt. Der Debye-Waller-Faktor  $\sigma$  beschreibt, analog wie in der Röntgendiffraktometrie, die richtungsabhängige, mittlere quadratische Abweichung des Absorber-Streuer-Abstands durch strukturelle Unordnung (statisch) und thermische Gitterschwingungen (dynamisch).

Gebräuchlich ist eine  $k$ -gewichtete Auftragung des EXAFS-Signals gegen die Frequenz des Photoelektrons ( $k[\text{\AA}^{-1}]$ ). Die EXAFS-Amplitude wird mit  $k^1-k^3$  multipliziert, um die abklingenden Oszillationen bei höheren  $k$ -Werten in der Darstellung zu verstärken.

Für die Auswertung von EXAFS-Messungen ist es vor allem wichtig, die  $k$ -Abhängigkeit der Phasenverschiebung  $\Phi(k)$  zu kennen. Daneben werden Parameter, wie die Energieabhängigkeit der Rückstreuamplitude  $F(k)$ , der Debye-Waller-Faktor sowie Faktoren zur Beschreibung der inelastischen Verluste benötigt. In der Regel werden diese Parameter, die zum Teil nur schwach von der Art des Streuers abhängen ( $\Phi(k)$ ,  $F(k)$ ), über Modell-Rechnungen ermittelt (siehe Abschnitt 12.3.4).

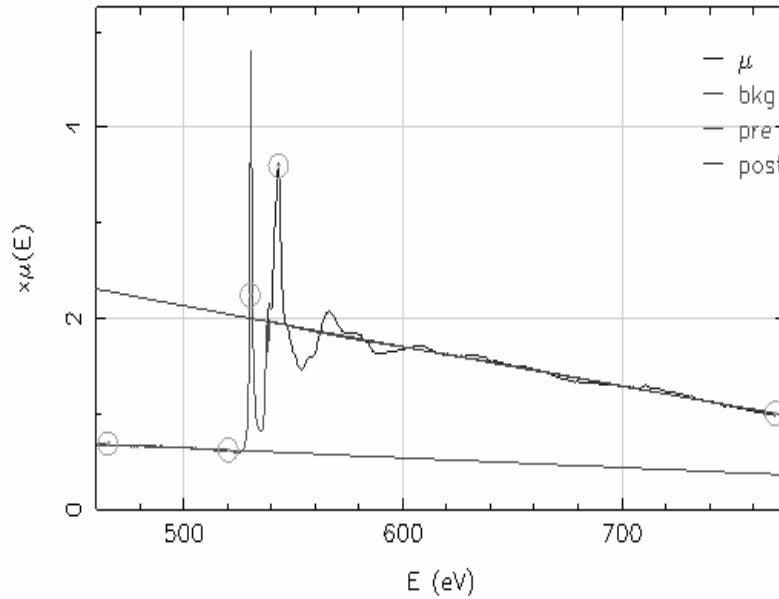
### 12.2.1 Datenanalyse im EXAFS-Bereich

Für den Erhalt der EXAFS-Signals  $\chi(k)$  aus den gemessenen Daten wurden die etablierten Prozeduren zur Datenreduktion angewandt [216–218].

Der Untergrundabzug im *pre-edge* Bereich erfolgte über die Anpassung einer Polynomfunktion vor dem Kantensprung und deren Extrapolation über den EXAFS-Bereich. Mit der Annäherung des *post-edge* Bereichs mit einer kubischen oder

---

<sup>4</sup>Rückstreuamplitudenfunktion  $F(k)$  und Amplitudenreduktionsfaktor  $S_0^2$  zusammengekommen ergeben die effektive Rückstreuamplitudenfunktion  $F_{eff}(k)$  - namensgebend für das Simulationspaket FEFF (Abschnitt 12.3.4).



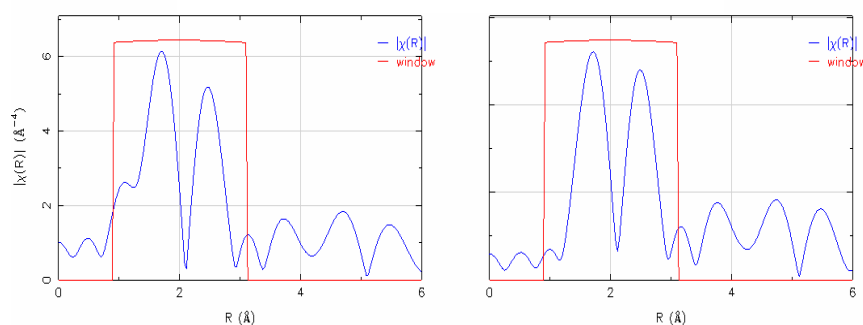
**Abbildung 12.3:** Anpassung des Pre- und Post-Edge-Untergrundes und der Schwellenenergie  $E_0$  am Beispiel der O K-Absorptionskante. Durch diese „Datenreduktion“ wird die EXAFS-Funktion  $\chi(k)$  aus dem gemessenen Spektrum extrahiert.

bayesischen Spline-Funktion werden nichtphysikalische Peaks im *low-R* Bereich der Fourier-Transformierten minimiert. Die Normalisierung von  $\chi(E)$  erfolgt auf die Größe des Kantensprungs, der proportional zur Anzahl der generierten Löcher ist, wodurch „ $\chi(k)$  pro Atom“ erhalten wird. Mit der Anpassung der Schwellenenergie  $E_0$  erfolgt schließlich die Konvertierung der normalisierten und untergrundkorrigierten Daten vom Energie- in den Impulsraum ( $\chi(E) \rightarrow \chi(k)$ ). Die erhaltene EXAFS-Funktion  $\chi(k)$  wird mit  $k^n$  ( $n = 1, 2, 3$ ) gewichtet, um den Abfall der Amplitude bei hohen  $k$ -Werten zu kompensieren.

Bei der theoretischen Anpassung der EXAFS wird  $E_0$  als Variable behandelt, wodurch der Fehler bei der recht willkürlichen ersten Anpassung minimiert wird (im Punkt maximaler Steigung oder  $1/2 I_{\max}$ ).

Zur besseren Veranschaulichung der Daten können die einzelnen Frequenzanteile der EXAFS-Oszillationen ( $k$  [ $\text{\AA}^{-1}$ ]) durch eine Fourier-Transformation (FT) zerlegt werden und im Realraum ( $R$  [ $\text{\AA}$ ]) als pseudo-radiale Verteilungsfunktion dargestellt werden. Es handelt sich um eine pseudo-Verteilung, da die Amplitude der Fourier-





**Abbildung 12.4:** Pseudo radiale Verteilungsfunktion  $|\chi(R)|$  gewonnen aus der O K-Kante: a) mit AXAFS und b) ohne „low R“-Anteile (MS).

transformierten (FT) nicht direkt mit der Elektronendichte um den Absorber korreliert werden kann. Die Abweichung resultiert aus dem Amplitudenfaktor  $F(k)$  und den Dämpfungsfaktoren sowie der Phasenverschiebung der rückgestreuten Elektronenwelle  $\Phi(k)$  in Gleichung 12.2. Ohne die Phasenkorrektur liegen die Abstände, die aus der FT-EXAFS erhalten werden, etwa 0.3–0.4 Å unter den tatsächlichen Absorber-Streuer-Abständen.

Vor der Fourier-Transformation von  $\chi(k)$  in den Realraum wurden die Daten mit einer Bessel-Funktion,  $B(k)$ , multipliziert, um Peak-Verbreiterungen durch Abbrucheffekte zu vermeiden.

Da die Fouriertransformierte  $\chi(R) = \chi^{FT}(k) = FT[\chi(k) \times B(k) \times k^n]$  proportional zur radialen Verteilung der Streuer um den Absorber ist, können den FT-Amplituden bei bekannter Struktur Koordinationsschalen zugeordnet werden. Allerdings ist an dieser Stelle zu berücksichtigen, dass Artefakte auftreten können. Ein weiterer Schritt der Auswertung ist daher die Identifikation nichtphysikalischer Beiträge, hervorgerufen durch spektrales Rauschen und FT-Effekte (zusätzliche oder abgeschnittene Frequenzen), mittels Variation der k-Limits bei der Transformation.

Die Vielfachstreuung des Photoelektrons (*Multi-scattering*) kann Strukturen bei niedrigen R-Werten (*low-R*, hohe Frequenzen) hervorrufen. Die sogenannte *atomic exafs* (AXAFS) tritt bei etwa der Hälfte des Bindungsabstandes auf und entsteht durch die Streuung der Photoelektronen an der Ladungsdichte zwischen Absorber und Streuer (Valenzelektronendichte). Durch Optimierung des Untergrundabzuges können diese Anteile gefiltert werden (Abbildung 12.4)

Bei einem relativ kurzen Messbereich von etwa  $\Delta E = 240$  eV ( $\Delta k = 7.5 \text{ Å}^{-1}$ ) im Fal-

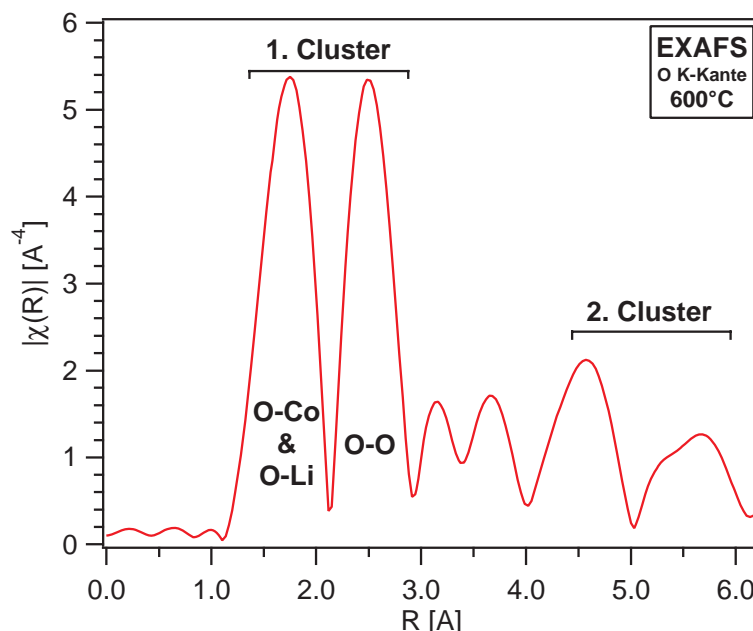
le der O K-Kante kann die begrenzte Information zur unvollständigen Interferenz und damit zu schwachen zusätzlichen R-Beiträgen führen. In der Anpassung muss dies daher durch die Beschränkung auf den entsprechenden k-Bereich berücksichtigt werden.

Die Extraktion der strukturellen Information aus der Feinstruktur der Co L-Kante ist nicht ohne weiteres möglich. Zum einen wird die Auswertung der EXAFS der Co L-Kanten durch die abklingenden Oszillationen der davor liegenden O K-Kante erschwert (siehe Abbildung 12.1; *poisoning* des Co L-EXAFS Signals durch niedrige Frequenzanteile der O K-EXAFS). Zum anderen kommt es an dieser Kante zu einer Überlagerung der EXAFS-Oszillationen der direkt benachbarten  $L_{III}$ - und  $L_{II}$ -Komponenten. Die einzelnen Beiträge der Elektronen aus dem  $O1s$ -,  $Co2p^{3/2}$ -dem  $Co2p^{3/2}$ -Niveau (und  $Co L_I$  bei etwa 950 eV) zur EXAFS lassen sich nur mit exakten theoretischen Simulationen trennen. In dieser Arbeit beschränkt sich die EXAFS-Analyse daher auf die Feinstruktur der O K-Kante (Abschnitt 12.3.1).

Die FT der EXAFS kann sinnvoll für die Veranschaulichung der Hauptbeiträge eines Spektrums im Realraum genutzt werden (Abbildung 12.5). Die Zuordnung der Verteilungsmaxima zu Koordinationsschalen ist bei einer bekannten Struktur mit Hilfe simulierter Streupfade leicht möglich. Die eigentlichen Strukturparameter lassen sich aus EXAFS-Daten allerdings erst durch eine nichtlineare *least-square* Analyse mit berechneten Phasen- und Amplitudenfunktionen erhalten. Oft wird eine gaußartige Verteilung der Abstände angenommen. Für die Berechnung von  $\Phi(k)$  und  $F(k)$  sowie der Streupfade wurde in dieser Arbeit das Programm FEFF8 [219, 220] verwendet (siehe Abschnitt 12.3.4). Geeignete Softwarepakete für eine Anpassung von EXAFS-Daten sowohl im R- oder k-Raum sind IFEFFIT [221, 222] oder VIPER [223].

## 12.3 Strukturelle Informationen der erweiterten Röntgenabsorptionsfeinstruktur (EXAFS)

Im Folgenden werden die Ergebnisse der EXAFS-Analyse vorgestellt und der Informationsgehalt der Daten diskutiert. Die Spektren wurden entsprechend dem, in Abschnitt 12.2.1 beschriebenen, Vorgehen ausgewertet. Zu beachten ist, dass die pseudoradiale Verteilungsfunktion  $\chi(R)$  ohne Phasenkorrektur dargestellt ist.



**Abbildung 12.5:** Fouriertransformierte der O K-EXAFS ( $|\chi(R)|$ ) einer HT- $\text{LiCoO}_2$ -Probe. Die ersten beiden Peaks resultieren aus der Rückstreuung der Photoelektronenwelle von O-Co-, O-Li- und O-O-Nachbarn der ersten Koordinationsschale aus jeweils drei Li- und Co-Atomen sowie sechs O-Atomen. Die Maxima bei höheren R-Werten entstehen vor allem durch Mehrfachstreuung an Co- und O-Nachbarn.

### 12.3.1 EXAFS-Analyse der O K-Kante

Aus den bereits in Abschnitt 12.2.1 genannten Gründen wurde auf die Analyse der Co L-EXAFS verzichtet. Ebenso ist eine EXAFS-Auswertung der Li K-Kante bedingt durch den limitierten Messbereich (50–120 eV) nicht aussagekräftig. Im Folgenden werden daher nur die Ergebnisse für die Auswertung der O K-Feinstruktur erläutert.

#### Die erste Koordinationsschale

In Abbildung 12.5 ist die fouriertransformierte EXAFS-Amplitude  $\chi(R)$  der O K-Absorptionskante dargestellt. Die ersten beiden Maxima der Fouriertransformierten im R-Raum im Bereich von 1–3 Å resultieren aus der Streuung des Photoelektrons an der ersten Gruppe interatomarer Abstände (Koordinationsschale).

In der HT-Modifikation von  $\text{LiCoO}_2$  mit  $R\bar{3}m$ -Symmetrie nehmen Kobaltionen  $3a$ -,

die Lithiumionen 3b und die Sauerstoffionen 6c-Gitterplätze ein (Kapitel 3.1). In unmittelbarer Nachbarschaft zum Sauerstoffplatz befinden sich daher drei Lithium- und drei Kobaltionen. Die ersten Sauerstoffnachbarn sind wiederum oktaedrisch um den zentralen Sauerstoffabsorber koordiniert (Tabelle 12.3.1).

In der pseudo-radialen Verteilung  $\chi(R)$  entspricht das erste Hauptmaximum bei etwa 1.75 Å daher den O–Co-Abständen im  $\text{CoO}_6$ -Oktaeder sowie Beiträgen der O–Li-Paare der  $\text{LiO}_6$ -Oktaeder. Das ähnlich intensive zweite Maximum bei 2.45 Å beinhaltet Beiträge der nächsten O–O-Nachbarpaare.

Zwar wird für  $\text{LiCoO}_2$  allgemein angenommen, dass es sich um ein diamagnetisches Material mit Co-Ionen im *low-spin*-Zustand ( $t_{2g}^6 e_g^0$ ) handelt (Kapitel 3.2), allerdings zeigen die Ergebnisse der XPS-Untersuchung (Kapitel 10.1.3), dass bei der Dünnschichtpräparation von  $\text{LiCoO}_2$  durchaus Abweichungen von der Stöchiometrie auftreten können und damit Defekte im Material entstehen. In diesen XPS-Messungen wurden Hinweise auf unterschiedliche Oxidationsstufen der Kobalt- bzw. Sauerstoffionen gefunden, die nebeneinander vorliegen. Durch Einflussnahme bei der Schichtpräparation konnten die relativen Anteile der einzelnen Spezies ähnlich einer *solid-solution* verändert werden. Einerseits können abweichende Oxidationsstufen durch präparative Einwirkung hervorgerufen werden (Oxidation/Reduktion), andererseits aber auch durch eine Interkalationsreaktion. Mit der Auslagerung von Lithiumionen kommt es neben den strukturellen Änderungen zu einem Ladungstransfer, der zur Oxidation des Materials führt (Abschnitt 3.3 auf Seite 25).

In die beobachteten Maxima können daher je nach Zustand der Probe neben den nominellen Oxidationsstufen von +III für Co und -II für O ebenfalls Abstände oxidierter oder auch reduzierter Paare eingehen.

Die Variation der Abstände können für diese Fälle in erster Näherung über die Ionenradien abgeschätzt werden. Beispielsweise besteht zwischen  $\text{O}^{-\text{II}}$  und  $\text{O}^{-\text{I}}$  eine nominelle Differenz von  $\Delta d = +0.36 \text{ Å}$ , zwischen  $\text{Co}^{+\text{III}}$  und  $\text{Co}^{+\text{II}}$  von  $\Delta d = +0.105 \text{ Å}$  bzw. lediglich  $\Delta d = -0.015 \text{ Å}$  für  $\text{Co}^{+\text{IV}}$ .

Im ersten Maximum, d.h. den O–Co/O–Li-Abständen, können Beiträge von nominell oxidierten  $\text{Co}^{+\text{IV}}\text{--O}$  und  $\text{Co--O}^{-\text{I}}$  oder  $\text{Co}^{+\text{IV}}\text{--O}^{-\text{I}}$ -Streupaaren zu Abweichungen vom  $\text{Co}^{+\text{III}}\text{--O}^{-\text{II}}$ -Abstand führen. Im zweiten Maximum sollten sich zudem Unterschiede zwischen O–O-Paaren bemerkbar machen, je nachdem ob die Oxidationsstufen -II oder -I vorliegen.

Eine derart lokale Betrachtung der Variation der Gitterabstände ist nicht unbe-

dingt realistisch, da die Co-Zustände zwar lokalisiert sind, der Ladungstransfer sich aber auf Grund des kovalenten Bindungsanteils nicht auf einzelne  $\text{CoO}_6$ -Oktaeder beschränken wird.

Zudem tragen auf der anderen Seite strukturelle Aspekte zur Änderung der Gitterparameter bei. So führt die Auslagerung der Lithiumionen zu einem größeren Abstand der O–O-Lagen in der schichtartigen Struktur von HT- $\text{LiCoO}_2$ . Damit ist denkbar, dass sich eine Oxidation der Sauerstoffionen und die Expansion der c-Achse teilweise kompensieren.

Solche strukturelle Änderungen, wie reversible oder irreversible Phasenübergänge (u.U. Zersetzungsreaktionen), führen mitunter zu drastischen Änderungen im Absorptionsspektrum. Nicht auszuschließen ist daher, dass bei tiefer Deinterkalation oder stark reduktiven Bedingungen eine Rehybridisierung der Co–O-Bindung erfolgt. Dies hätte ebenfalls Einfluss auch den Bindungsabstand sowie den Ladungstransfer zwischen Sauerstoff und Kobalt.

Anhand der Ionenradien lassen sich eventuell Tendenzen interpretieren, jedoch stellt dieses Vorgehen eine grobe Näherung dar. Bei einer gegebenen Auflösung von etwa  $\Delta R \leq 0.01 \text{ \AA}$  ist eine Unterscheidung einzelner Absorber-Streuer-Paare anhand geringer Differenzen der effektiven Abstände nicht immer praktikabel. In der Anpassung der FEFF-Streupfade an das experimentelle  $\chi(R)$  wird das HT-Strukturmodell zugrunde gelegt, in dem lediglich ein Co–O-Paar ( $\text{Co}^{3+}\text{O}^{2-}$ ) angenommen wird. Zwar lassen sich Änderungen der Gitterparameter durch die diskutierten unterschiedlichen Oxidationsstufen mit diesem Modell auswerten, allerdings fließen in dieses limitierte Modell keine Informationen über atomare Defekte der lokalen Umgebung ein.

Bei hohen R-Werten steigt die Wahrscheinlichkeit Defekte in der Umgebung des Absorbers zu beobachten, wodurch dieser Bereich empfindlicher gegenüber der Ordnung des Systems ist. Aus diesem Grund kommt es bei höheren R-Werten zu größeren Abweichungen zwischen Theorie und Experiment.

Die Anpassung der Spektren für die Extraktion der Gitterparameter erfolge daher im Bereich von  $R = 1\text{--}4 \text{ \AA}$  (erste Koordinationsschale). Die Abstände wurden also über Pfade erhalten in denen es zur direkten Vorwärtsstreuung kommt, die besonders abstandsempfindlich ist. Die darüber liegenden Strukturen, bei denen zunehmend komplizierte Mehrfachstreuungsprozesse auftreten, wurden bei der Bestimmung der Abstände nicht ausgewertet.

Die Anpassung liefert auch Informationen über die O–Li-Abstände. Zu beachten ist

**Tabelle 12.1:** Streupfade der Photoelektronen für die O K-Kante von HT-LiCoO<sub>2</sub>, die mittel FEFF8 berechnet wurden (Abschnitt 12.3.4). Der Parameter  $R_{eff}$  beschreibt die halbe Pfadlänge und damit den effektiven Abstand ausgehend vom O-Absorber zu den jeweiligen Streuern. Aufgelistet sind Pfade, die mit einem relativen Amplitudenfaktor von  $\geq 25$  beitragen (bezogen auf den ersten O–Co-Abstand), bzw.  $\geq 15$  oberhalb von  $R = 5.5 \text{ \AA}$ .

Streuer	Deg.	$R_{eff} [\text{\AA}]$	Amp.	Streuer	Deg.	$R_{eff} [\text{\AA}]$	Amp.
Co	3	1.92	100	O	6	4.76	29.48
Li	3	2.09	40.97	O	6	4.87	27.76
O	3	2.61	63.44	O	6	4.95	26.61
O	6	2.81	106.69	O	6	5.04	25.45
O	3	3.09	42.58	O–O	24	5.25	34.63
Co–O	12	3.22	37.64	O–O	12	5.63	40.99
O–Co	12	3.32	40.42	O–O–O	6	5.63	21.98
Co	3	3.40	32.67	O	6	5.70	18.52
O	3	3.84	25.27	O–O	6	5.70	19.31
O–Co	6	3.84	52.75	O–O	6	5.70	19.41
Co–O–Co	3	3.84	33.8	Co	6	5.95	17.55
Co	6	4.42	36.45	Co–O	12	6.09	15.91
Co–O	12	4.58	28.94	Co	6	6.10	16.48
Co	6	4.61	32.88	Co–O	6	6.10	16.11

aber, dass das leichte Lithium nur schwach zu den Verteilungsamplituden beiträgt, da es nur einen geringen Rückstreuquerschnitt besitzt (siehe Tabelle 12.3.1). Der eigentliche Gitterparameter  $a$  der Co–Co-Nachbarn ist an der O K-Absorptionskante indirekt über O–O-Paare zugänglich.

### Beiträge höherer Schalen

Anhand der aufgeführten Streupfade in Tabelle 12.3.1 wird ersichtlich, welche Art Streuer einen merklichen Beitrag zu bestimmten R-Werten liefern. Neben den diskutierten Hauptkomponenten ( $1.9, 2.8 \text{ \AA}$ ) können weitere Gruppen unterschieden werden. Die Maxima bei höheren R-Werten entstehen durch zum Teil komplexe intra- und interplanare Streuung der Photoelektronenwelle an im Wesentlichen Co- und O-Nachbarn (*Out-of-plane* Mehrfachstreuung unter Beteiligung höherer Schalen [211]).

Eine Übersicht wichtiger Beiträge zur pseudo-radialen Verteilungsfunktion von HT-LiCoO<sub>2</sub> ist in Tabelle 12.3.1 zu entnehmen. Von etwa  $3\text{--}4 \text{ \AA}$  tragen sowohl Co- als

auch O-Ionen zur Rückstreuamplitude bei. In diesem Bereich wurden für verschiedene Präparationsserien keine auffälligen Änderungen in der Pseudoradialverteilung beobachtet. Die Peakstrukturen um  $4.5 \text{ \AA}$  werden durch Co dominiert und ab  $4.8\text{--}5.7 \text{ \AA}$  im Wesentlichen durch O-Streuer. Ab etwa  $6 \text{ \AA}$  liefern Co-Ionen wieder verstärkt einen Streubeitrag. Bis auf das Maximum bei  $2.1 \text{ \AA}$  sind keine Streupfade mit Lithiumionen aufgelistet, bedingt durch die geringe Rückstreuamplitude. Anzumerken ist aber, dass im Falle einer Fehlordnung durch  $\text{Co}^{2+}$ -Defekte in Lithiumlagen (Kationenaustausch, Abschnitt 5.1.3) die eigentlich schwachen Peaks der Li-Gitterplätze deutlich stärker hervortreten können, da Co eine wesentlich höhere Rückstreuamplitude besitzt.

Weiterhin ist fest zuhalten, dass die O K-EXAFS naturgemäß auf den Sauerstoffbeitrag normiert ist. Geht beispielsweise Gittersauerstoff verloren, äußert sich dies durch einen Anstieg der Intensitäten von Strukturen mit hohem Co-Gewicht.

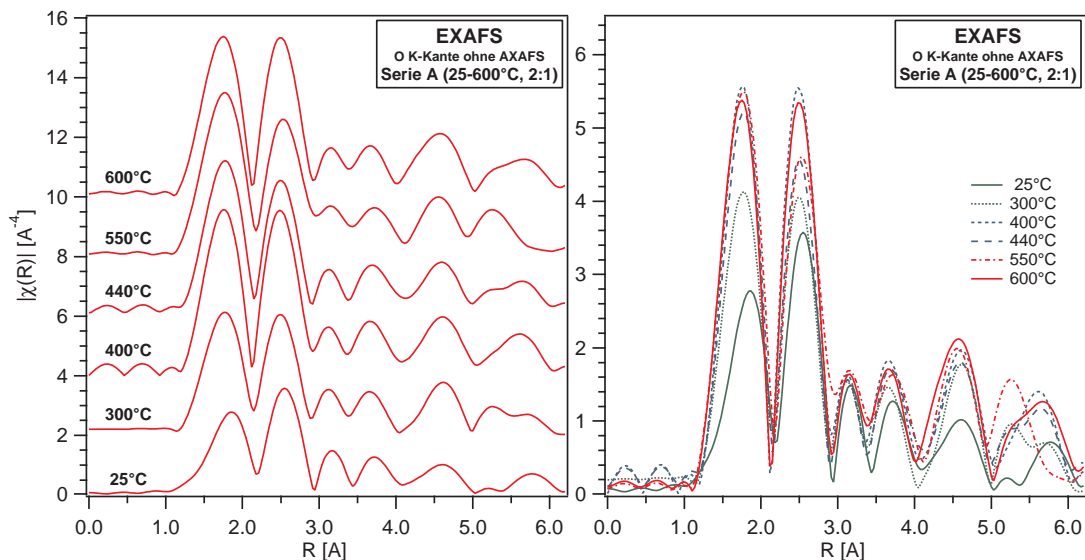
Bei der Diskussion hoher R-Werte ist zu beachten, dass hier auch Artefakte aus der *low-k* EXAFS mit eingehen können. Durch gezielte Variation der k-Grenzen bei der Fourier-Transformation wurde versucht, diese Beiträge zu minimieren.

### 12.3.2 Präparative Auswirkungen auf die auf die lokale Struktur (O K-EXAFS)

In Abbildung 12.7 ist eine Präparationsserie in Abhängigkeit von der Substrattemperatur dargestellt. Die zugehörigen EXAFS-Oszillationen  $\chi(k)$  sind in Abbildung 12.8 enthalten.

Augenscheinlich kommt es zu einer Änderung der relativen Intensitäten der beiden Hauptmaxima im Bereich von  $R = 1\text{--}3 \text{ \AA}$ . Die O–Co-/O–Li-Peakintensität nimmt systematisch mit der Temperatur zu, während der O–O-Peak an Intensität einbüßt. Diese Entwicklung ist bis  $550^\circ\text{C}$  zu beobachten. Erklärt werden kann dieser Effekt womöglich durch den variierten Sauerstoffgehalt in den Schichten. Bei niedrigen Temperaturen werden tendenziell oxidierte  $\text{LiCoO}_2$ -Schichten erhalten, während hohe Temperaturen zur Reduktion des Materials führen (siehe XPS-Kapitel 10.1). Der Anstieg des O–Co-Peaks (O–Li-) relativ zum O–O-Maximum kann daher mit dem Verlust an Gittersauerstoff gedeutet werden. Wiederum zu beachten ist, dass  $\chi(R)$  an der O K-Kante auf Sauerstoff normiert ist. Bei einer Substrattemperatur von  $600^\circ\text{C}$  ändert sich diese Tendenz jedoch wieder.

Die Absorber-Streuer-Abstände dieser Serie sind für die erste Koordinationsschale



**Abbildung 12.6:** Gezeigt ist eine Spektrenserie in der die Substrattemperatur von Raumtemperatur (RT) bis 600 °C variiert wurde. Die Amplituden der FT-EXAFS einzelner Peaks weisen Intensitätsschwankungen auf und es treten kleinere Verschiebungen auf.

Tabelle 12.3.2 zu entnehmen. Zum Vergleich sind in Tabelle 12.3.2 Werte anderer Autoren aufgeführt.

Es zeigt sich, dass für Substrattemperaturen zwischen 400 und 600 °C eine gewisse Streuung der Abstände um die Literaturwerte vorliegt. Eine Tendenz in der Entwicklung der Abstände abhängig von der Substrattemperatur kann jedoch nicht abgeleitet werden. Unterhalb von 300 °C weichen die Co–O- und O–O-Abstände deutlicher zu kleineren Werten hin ab.

Letztere Beobachtung kann unter Umständen darauf zurückgeführt werden, dass die Präparationstemperatur ebenfalls Einfluss auf den Lithiumgehalt besitzt und somit Abhängig vom  $T/p(\text{O}_2)$ -Verhältnis Fremdphasen auftreten können, deren Bildung eine chemische Deinterkalation bewirken kann (Kapitel 10.1 und 10.1.3).

Für die bei tieferen Temperaturen abgeschiedenen Schichten ist neben der Intensitätsvariation eine dramatische Änderung der O–Co-Abstände zu verzeichnen. Insbesondere bei 25 °C traten Lithiumcarbonate an der Oberfläche der Probe auf. Bedingt durch diese Reaktion liegt daher einerseits ein Li-Defizit in  $\text{LiCoO}_2$  vor, andererseits existieren Beiträge der Oberflächencarbonate (siehe auch Abschnitt 12.4.5), wodurch diese Verschiebung zustande kommen kann.



Die Empfindlichkeit der Sondenmethode EXAFS gegenüber der lokalen Struktur um das absorbierende Atom ermöglicht Rückschlüsse über die Unordnung des Systems anhand der Beiträge höherer Koordinationsschalen [37]. In der temperaturabhängigen Präparationsserie fallen vor allem Unterschiede im R-Bereich  $R=5\text{--}6\text{ \AA}$  auf, die Intensitätsvariationen und unterschiedliche Aufspaltungen der Strukturen umfassen. Dieser Bereich wird, wie aus der Simulation der Streupfade (Tabelle 12.3.1) hervorgeht, durch Beiträge der Sauerstoffionen dominiert und sollte sich daher empfindlich gegenüber Sauerstoffdefekten im Material verhalten. Um etwa  $R=6\text{ \AA}$  kommen deutliche Co-Beiträge hinzu, wodurch dieser Bereich auch Informationen über die Kationenordnung enthält.

Die Interpretation der variierten Intensitäten und die zudem unterschiedliche Struktur der Maxima lässt nur qualitative Aussagen zu, da zu diesen Peaks eine hohe Anzahl streuender Atome beitragen. Tendenziell scheint die Intensität bei  $R\approx 5.75\text{ \AA}$  zu Gunsten des benachbarten Maximums bei  $R\approx 5.25\text{ \AA}$  abzunehmen. Bei hohen Temperaturen ( $550\text{ }^\circ\text{C}$ ) erscheinen die Peakstrukturen oberhalb von  $4.0\text{ \AA}$  insgesamt klarer definiert. Umgekehrt gesehen spaltet die bei  $550\text{ }^\circ\text{C}$  vorliegende Doppelstruktur bei niedrigeren Temperaturen im Bereich von  $R=5\text{--}6\text{ \AA}$  auf. Nimmt man die Informationen aus XPS und Raman-Messungen hinzu (Kapitel 10 8.2.1), so scheint die Doppelstruktur bei  $550\text{ }^\circ\text{C}$  charakteristisch für die hohe Ordnung der  $\text{LiCoO}_2$  HT-Phase zu sein. In der perfekten  $\text{R}\bar{3}\text{m}$ -Schichtstruktur herrscht sowohl eine hohe Ordnung im Kationen- als auch im Anionenuntergitter. Für die LT-Phase wird in der Literatur ein Austausch zwischen Li- und Co-Plätzen diskutiert (Kapitel 3.1).

Weitere Messungen haben gezeigt, dass diese Ordnung bei weiterer Erhöhung der Temperatur (hier  $\geq 600\text{ }^\circ\text{C}$ ) scheinbar wieder verloren geht, sofern der  $p(\text{O}_2)$  nicht angepasst wurde. Dieses Verhalten befindet sich im Einklang mit strukturellen Untersuchungen (Raman/XRD) und der XPS-Analyse der Oberfläche in denen bei hohen Temperaturen zunehmend die Zersetzung von  $\text{LiCoO}_2$  unter der Bildung von Kobaltoxiden beobachtet wurde (Kapitel 8.2.1, 8.1 und 10.1.3). Derartige Reaktionen oder die Bildung von Defekten (Kationenaustausch/Sauerstoffdefekte) führen natürlich zu einer drastischen Erhöhung der Unordnung im System.

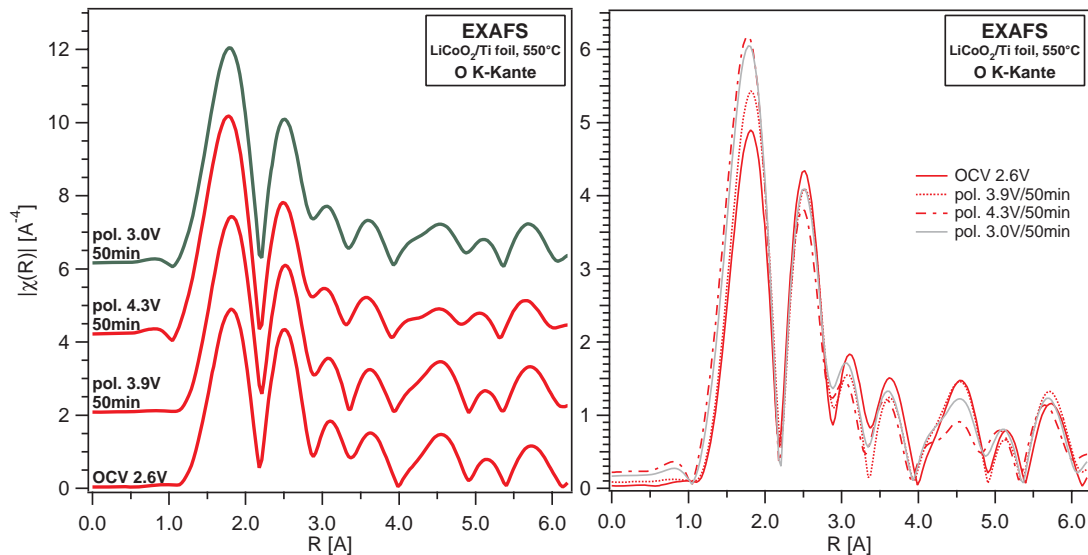
Bei der Präparation bei  $25\text{ }^\circ\text{C}$  ist zudem auch eine Abweichung bei etwa  $R=4.6\text{ \AA}$  zu beobachten. Das Li-Defizit dieser Probe scheint als Ursache hierfür in Frage zu kommen (Li-Carbonate an der Probenoberfläche). Wie im folgenden Abschnitt weiter ausgeführt werden soll, scheinen diese Abstände empfindlich gegenüber dem Lithiumgehalt in den Schichten zu sein.

**Tabelle 12.2:** Von verschiedenen Autoren aus einer EXAFS-Analyse erhaltene Absorber-Streuer-Abstände von  $\text{LiCoO}_2$ . Die aufgeführten Literaturwerte von Kang *et al.* [29], Yoon *et al.* [224] und Kim *et al.* [218] wurden jeweils an der Co K-Kante von Pulverproben bestimmt.

	Shell	Bindungs- länge [Å]	Koord.- zahl N	DW-Faktor $\sigma^2$ [ $\cdot 10^{-3} \text{Å}^2$ ]
<i>HT-LiCoO<sub>2</sub></i>	Co–O	2.045(8)	6	4.86
	Co–Co	2.777(0)	6	2.67
<i>LT-LiCoO<sub>2</sub></i>	Co–O	2.045(7)	6	4.86
	Co–Co	2.769(6)	6	2.67
Kang99	$\Delta R = \pm 0.001 \text{Å}$			
el.chem. Deint. <i>LiCoO<sub>2</sub></i>	Co–O	1.93	6	3.0
	Co–Co	2.82	6	2.7
<i>Li<sub>0.85</sub>CoO<sub>2</sub></i>	Co–O	1.92	6	3.3
	Co–Co	2.82	6	3.1
<i>Li<sub>0.70</sub>CoO<sub>2</sub></i>	Co–O	1.91	6	3.6
	Co–Co	2.82	6	3.5
<i>Li<sub>0.55</sub>CoO<sub>2</sub></i>	Co–O	1.90	6	3.6
	Co–Co	2.82	6	3.6
<i>Li<sub>0.40</sub>CoO<sub>2</sub></i>	Co–O	1.90	6	3.6
	Co–Co	2.82	6	3.8
Yoon00	$\Delta R = \pm 0.02 \text{Å}$			
chem. Deint. <i>Li<sub>0.75</sub>CoO<sub>2</sub></i>	Co–O	1.929	6	3.47
	Co–Co	2.823	6	3.94
<i>Li<sub>0.28</sub>CoO<sub>2</sub></i>	Co–O	1.927	6	3.79
	Co–Co	2.820	6	4.16
<i>Li<sub>0.21</sub>CoO<sub>2</sub></i>	Co–O	1.930	6	4.11
	Co–Co	2.824	6	4.59
<i>Li<sub>0.18</sub>CoO<sub>2</sub></i>	Co–O	1.930	6	4.22
	Co–Co	2.824	6	4.87
Kim02	$\Delta R = \pm 0.001 \text{Å}$			

**Tabelle 12.3:** EXAFS-Analyse von  $\text{LiCoO}_2$  an der O K-Kante in Abhängigkeit von der Substrattemperatur bei der Dünnschichtpräparation ( $\text{Ar}:\text{O}_2:2:1$ ) und dem elektrochemisch eingestellten Lithiumgehalt. Der Fehler der Abstandsbestimmung beträgt  $\Delta R = \pm 0.01 \text{ \AA}$  und die mögliche Abweichung vom Debye-Waller-Faktor  $\sigma^2$  liegt bei ca. 30%.

	Paar	$R_{eff} [\text{\AA}]$	N	$\sigma^2 [\cdot 10^{-3} \text{\AA}^2]$	F-Faktor
$\text{LiCoO}_2$ , f(T) $600^\circ\text{C}$	O–Co	1.944	3	26.74	0.076
	O–Li	2.116	3		
	O–O	2.839	6		
	O–Co	1.922	3	15.86	0.015
	O–Li	2.094	3		
	O–O	2.817	6		
	O–Co	1.945	3	10.09	0.024
	O–Li	2.117	3		
	O–O	2.840	6		
$440^\circ\text{C}$	O–Co	1.949	3	36.62	0.060
	O–Li	2.122	3		
	O–O	2.844	6		
$400^\circ\text{C}$	O–Co	1.881	3	10.09	0.036
	O–Li	2.053	3		
	O–O	2.776	6		
$300^\circ\text{C}$	O–Co	1.829	3	20.86	0.007
	O–Li	2.002	3		
	O–O	2.724	6		
$25^\circ\text{C}$	O–Co	1.974	3	11.82	0.025
	O–Li	2.146	3		
	O–O	2.869	6		
	O–Co	1.940	3	12.79	0.064
	O–Li	2.112	3		
	O–O	2.834	6		
	O–Co	1.915	3	2.11	0.063
	O–Li	2.087	3		
	O–O	2.810	6		
$\text{Li}_x\text{CoO}_2$ , f(x) $550^\circ\text{C}$ , x= 1 ( $V_{OC}$ = 2.6 V)	O–Co	1.938	3	1.426	0.068
	O–Li	2.110	3		
	O–O	2.833	6		
<i>deint. 1</i> , x= 0.21 (pol. 3.9 V)					
<i>deint. 2</i> , x= 0.01 (pol. 4.3 V)					
<i>reint. 1</i> , x $\leq$ 0.16 (pol. 3.0 V)					

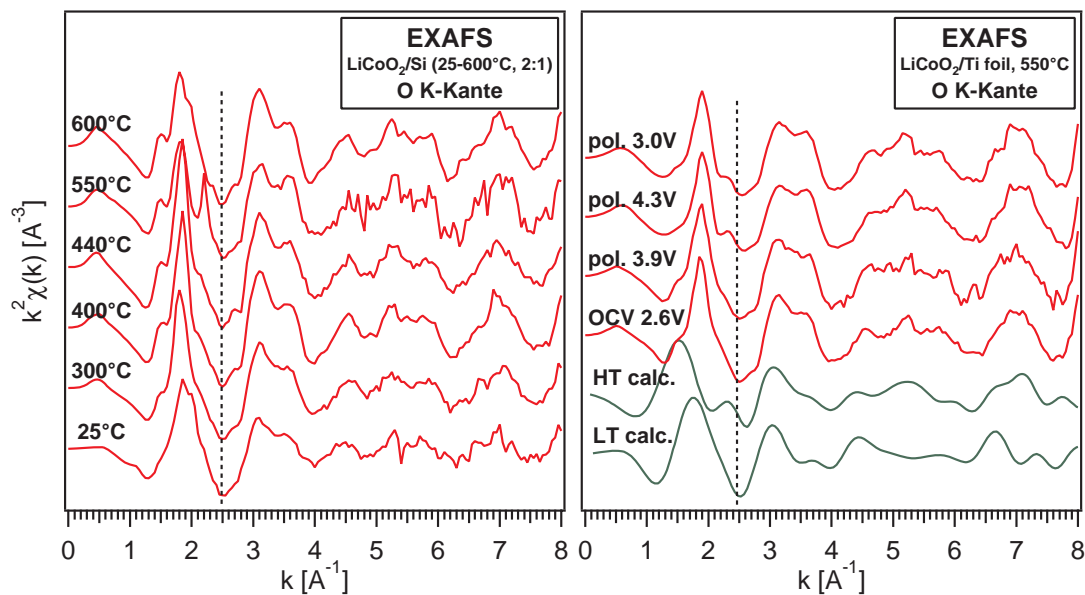


**Abbildung 12.7:** In dieser Darstellung sind EXAFS-Amplituden einer bei 550 °C präparierten  $\text{LiCoO}_2$ -Schicht zu verschiedenen Stadien der Interkalation enthalten. Deutlich zu erkennen eine Abnahme der relativen Amplitude der O–O- (1.8 Å) gegenüber O–Co/O–Li-Streuung (2.5 Å), hervorgerufen durch einen Verlust an Sauerstoff.

### 12.3.3 Einfluss des Interkalationsgrades von $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ auf die O K-EXAFS

Dieses Experiment wurde an einer HT- $\text{LiCoO}_2$ -Probe am Synchrotron BESSY II durchgeführt. Unter Verwendung einer an das UHV-System SOLIAS angekoppelten Glaszelle (Abschnitt 7.2.2) wurde elektrochemisch der Interkalationsgrad eingestellt. Um Kontaminationen gering zu halten wurde unter Ar-Atmosphäre gearbeitet und der Lithiumgehalt durch Polarisation der Probe eingestellt. Der Vorteil der Polarisation ist die kurze Dauer des Experiments im Vergleich zur potentiostatischen Voltammometrie. Nachteil dieses Vorgehens ist, dass die Reaktion im Ungleichgewicht abläuft, wodurch keine genaue Bestimmung des Interkalationsgrades anhand dieser Messungen möglich ist. Jedoch kann aus den SXPS-Messungen zumindest der Lithiumanteil der oberflächennahen Bereiche ermittelt werden (siehe Tabelle 12.6.2 auf Seite 251).

Insgesamt wurden ausgehend von der gesputterten Schicht (OCV 2.6 V,  $x = 1$ ) zwei Deinterkalationsschritte durch Polarisation der Probe mit einer angelegten Spannung von 3.9 V und 4.3 V vermessen. Ein Vergleich mit der I/V-Kurve in Ab-



**Abbildung 12.8:** Die  $k^2$ -gewichtete EXAFS-Amplitude  $\chi(k)$  der diskutierten Messreihen. Enthalten sind ebenfalls mit FEFF8 berechnete Kurven für die Hoch- und Tieftemperaturphase von  $\text{LiCoO}_2$ .

bildung 9.3 auf Seite 122 zeigt, dass somit der gesamte reversible Bereich von  $x=0$ – $0.6$  in  $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$  abgedeckt sein sollte. Wie aus den SXPS-Daten hervorgeht, führte aber der erste Schritt zu einem Lithiumgehalt von  $x=0.2$  und die zweite Polarisation zur vollständigen Deinterkalation der Probe ( $\text{Li}1s$ -Emission nicht mehr vorhanden,  $x=0.01$ ). Die Reinterkalation wurde durch eine Polarisation mit  $3.0\text{ V}$  nur bis zu einem gewissen Grad erreicht ( $x=0.15$ ). Vermutlich auf Grund der vorangegangenen vollständigen Deinterkalation. Denkbar ist hier, dass es zu irreversiblen Prozessen werden und die Oberflächenschicht als eine Art „Blocking layer“ fungiert, die eine Reinterkalation des Materials erschwert.

Bei der Untersuchung der EXAFS-Amplitude in Abhängigkeit vom Lithiumgehalt in  $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ -Dünnschichten wurden ähnliche Resultate erhalten, wie bei der vorangegangenen Analyse zum Einfluss der Präparationsparameter.

In der Fouriertransformierten des EXAFS-Signals zeigten sich vor allem deutliche Änderungen in den Intensitäten der beiden Maxima der ersten Koordinationsschale. Hier nimmt wie bei der temperaturabhängigen Präparation die Intensität des O–Co/O–Li-Maximums verglichen mit dem O–O-Maximum zu. Zu erwarten ist eigentlich ein anderer Verlauf, nämlich die Abnahme des O–Li-Anteils des ersten

Maximums durch die Abschwächung des O–Li-Beitrages auf Grund des geringeren Lithiumgehalts. Wie jedoch aus den dazu gehörigen SXPS-Daten hervorgeht, folgt aus der Deinterkalation zum Teil auch ein Verlust an Sauerstoff (Abschnitt 12.6.2). Das Material scheint, wie in Kapitel 10.1.3 ausgeführt, ein *solid-solution*-artiges Verhalten zu besitzen, das am ehesten mit  $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_{2-y}$  zu beschreiben ist.

Wie zuvor bei der Diskussion der temperaturabhängigen Präparation gezeigt wurde, ist der R-Bereich zu dem höhere Koordinationsschalen beitragen, empfindlich gegenüber der Kationenordnung im System. Bei der elektrochemischen Auslagerung von Lithiumionen spielen sich die Änderungen jedoch nicht mehr im Bereich von  $R = 5\text{--}6\text{ \AA}$  ab. Dieser Bereich erscheint weitgehend unbeeinflusst vom Li-Gehalt. Dagegen sind bei Abständen zwischen  $R = 4\text{--}5\text{ \AA}$  Intensitätsschwankungen zu erkennen. Dies äußert sich in der Intensitätsabnahme bei  $R = 4.6\text{ \AA}$  mit steigendem  $x$  in  $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ . Anzunehmen ist daher eine Abhängigkeit vom Lithiumgehalt in den Schichten.

Bei dieser Interpretation von Strukturen bei hohen R-Werte muss sorgfältig vorgegangen werden, da dieser Bereich besonders anfällig gegenüber Artefakten ist (kleine k-Werte) und durch Art Kantenanpassung beeinflusst werden kann. Die beobachteten Variationen der EXAFS abhängig von der Substrattemperatur bzw. dem elektrochemisch eingestellten Lithiumgehalt, lassen allerdings die Folgerung zu, dass diese Effekte durch Änderungen in der Probe hervorgerufen werden und nicht durch Artefakte. Bei ansonsten identischen Vorgehen bei der Aufnahme und der Auswertung der Daten waren unterschiedliche R-Bereiche betroffen.

Für eine Interkalationsreaktion sind Auswirkungen auf die interatomaren Abstände zu erwarten, hervorgerufen durch den hierbei stattfindenden Transport von Ionen und Ladungen. Die beobachtete Änderung der Gitterparameter ist Tabelle 12.3.2 zu entnehmen. Insgesamt zeichnet sich mit der Deinterkalation eine Abnahme der O–Co- sowie O–O-Abstände ab. Ausgehend von der abgeschiedenen Schicht (*asis*) mit  $d_{\text{O-Co}} = 1.97\text{ \AA}$  und  $d_{\text{O-O}} = 2.87\text{ \AA}$  nehmen diese mit der ersten Deinterkalation auf  $d_{\text{O-Co}} = 1.94\text{ \AA}$  und  $d_{\text{O-O}} = 2.83\text{ \AA}$  ab. Die gemäß den SXPS-Daten vollständige Deinterkalation (kein Li1s-Signal, trotz hoher Empfindlichkeit) führt zur weiteren Abnahme auf  $d_{\text{O-Co}} = 1.92\text{ \AA}$  und  $d_{\text{O-O}} = 2.81\text{ \AA}$ . Der Versuch der Reinterkalation führt nur zu einer partiellen Rückentwicklung zu  $d_{\text{O-Co}} = 1.94\text{ \AA}$  und  $d_{\text{O-O}} = 2.83\text{ \AA}$  und ist somit nicht reversibel. Dies ist allerdings nicht ungewöhnlich berücksichtigt man den extremen Grad der Deinterkalation (siehe auch Kapitel 5.4 und 9.2.1).

Diese an den Dünnschichtproben beobachtete Entwicklung der Gitterparameter ist untypisch für die HT-Phase. In der Literatur wird für HT- $\text{LiCoO}_2$  eine anisotrope Änderung der Gitterparameter anhand von  $\text{LiCoO}_2$ -Pulverproben beschrieben. Neben einer vernachlässigbaren Verringerung des Gitterachse  $a$  kommt es mit der Auslagerung der Lithiumionen zu einer deutlichen Expansion der  $c$ -Achse (Kapitel 3.3.1).

Andererseits zeigen die strukturellen Untersuchungen mittels XRD ebenfalls ein unerwartetes Verhalten in der Abhängigkeit von der Präparationstemperatur. In den röntgenographischen Untersuchungen zeigt die Entwicklung der  $c$ -Achse eine Abnahme in Richtung höherer Depositionstemperaturen (Kapitel 8.1). Mit steigender Substrattemperatur sollte eigentlich das Vorliegen der anisotropen HT-Phase begünstigt werden und somit das  $c/a$ -Verhältnis ansteigen.

Die Raman-Untersuchung lieferte eine Verschiebung der Raman-Banden zu höheren Wellenzahlen bis etwa  $400^\circ\text{C}$ , was mit einem graduellen Übergang der LT- in die HT-Modifikation von  $\text{LiCoO}_2$  interpretiert werden kann (Kapitel 8.2). Oberhalb dieser Temperatur ist die Position der Raman-Banden weitgehend konstant und verschiebt sich bei hohen Substrattemperaturen um  $600^\circ\text{C}$  auf Grund der Reduktion des Materials durch den Verlust an Gittersauerstoff zu etwas niedrigeren Werten. Bei diesen Temperaturen wurde mit der Raman-Spektroskopie und XRD zudem die Bildung von  $\text{Co}_3\text{O}_4$  beobachtet.

Zusammengenommen machen diese Ergebnisse deutlich, dass das Verhalten der  $\text{LiCoO}_2$ -Schichten nicht dem des, aus der Fachliteratur bekannten, Materials aus Pulversynthesen entspricht.

Abgesehen von einer gewissen Streuung der vorliegenden EXAFS-Daten<sup>5</sup>, die ohnehin nur qualitativen Aussagen zulässt, erlaubt die Tendenz der Entwicklung die Schlussfolgerungen, dass die Entwicklung der strukturellen Schichteigenschaften eher einen Verlauf besitzt, der einen dreidimensionalen Charakter entspricht, wie es für die LT-Phase zu erwarten wäre.

Auf der anderen Seite lieferten die XRD-/EXAFS-Anpassungen bessere Übereinstimmungen mit Modellen auf Basis der HT-Phase. Die bei höheren Depositionstemperaturen beobachteten Raman-Banden sind charakteristisch für die HT-

---

<sup>5</sup>Bedingt durch den limitierten Messbereich der O K-Kanten, wird auch die extrahierbaren Informationen für präzise Aussagen bei der Bestimmung der Gitterparameter beschränkt. Ein Faktor ist hierbei die Festlegung der Schwellenenergie  $E_0$ , die zu Abweichungen führen kann und durch die in der XANES-Analyse beobachteten Änderungen der O K-Nahkantenstruktur hervorgerufen wird.

Modifikation, ebenso unterscheiden sich die elektrochemischen Daten deutlich von denen der LT-Phase. Die beobachteten Potentiale sind identisch mit denen der HT-Phase, d.h. es treten keine deutlich niedrigen Spannungen auf, wie im Falle der LT-Phase. Das Vorliegen der LT-Phase kann bei Temperaturen oberhalb von 400 °C somit ausgeschlossen werden.

Die Entwicklung der Co–O-Abstände aus der EXAFS scheint zu zeigen, dass sich abhängig von den Parametern der Dünnschichtpräparation eine mehr oder weniger defektreiche HT-Phase ausbildet, was wiederum auch durch das *solid-solution*-Verhalten, das in der (S)XPS-Analyse beobachtet wurde, suggeriert wird. Ein derartiges elektrochemisches bzw. strukturelles Verhalten während der Interkalationsreaktion wurde bei Untersuchungen des Volumenmaterials (Oxidpulver) in dieser Form noch nicht beobachtet.

#### 12.3.4 Simulationssoftware FEFF8

Die theoretische Simulationen der Röntgenabsorptionsspektren ist ein entscheidender Schritt bei der Extraktion der strukturellen Information aus EXAFS-Messung. Über numerische Simulationen lassen sich mit geeigneten Modellen lokale Strukturinformationen um das jeweilige Absorberatom extrahieren. Für die theoretische Modellierung der EXAFS-Spektren wird in der Regel eine Gleichung 12.2 entsprechende Formel zu Grunde gelegt. Die für die Beschreibung der Oszillationen relevanten Parameter sind im Wesentlichen  $F(k)$ ,  $\phi_{AS}(k)$ ,  $S_0^2$  und  $\lambda(k)$ , und können aus *ab-initio* Rechnungen oder Referenzmaterialien mit bekannter Struktur erhalten werden. Bei geeigneter Wahl dieser Parameter können strukturelle Informationen durch die Bestimmung von  $N_S$ ,  $\sigma_{AS}(k)$  und  $R_{AS}$  erhalten werden.

Für die theoretische Modellierung der XA-Spektren wurde die kommerzielle Simulationssoftware FEFF8 verwendet werden, die *ab-initio* elektronische Vielfachstreuung (multi scattering) in Clustern von einigen hundert Atomen beschreiben kann [220]. Durch Vorgabe der Kristallstruktur und Auswahl der relevanten Modelle bzw. Näherungen können die unbekannten Parameter aus Gleichung 12.2 auf Seite 203 ( $\Phi(k)$ ,  $F(k)$ ,  $\sigma^2$ ,  $S_0^2$ , etc.) berechnet werden.

Das FEFF-Paket basiert auf der selbst-konsistenten Berechnung der Berechnung der Gitterpotentiale<sup>6</sup>, um eine akkurate Beschreibung des Ladungstransfers und

<sup>6</sup>ANM.: Rechnung: Potential in Schrödinger; auflösen und man erhält Wellenfunktion, d.h. Elektronenladungsverteilung und damit wieder ein Potential. Selbst-Konsistenz: Rechnung wiederholen bis konvergiert (Achtung: bei falschen Basis-Satz kann Konvergenz irgendwo stattfinden).



der Position des Fermi-Niveaus zu ermöglichen (*self consistent field*, SCF). Ebenso ist die vollständige Beschreibung der Vielfachstreuungsprozesse enthalten, die für die Simulation des XANES-Bereichs erforderlich ist (anstatt der auf Vielfachstreuung erweiterte Einfachstreutheorie *multiple scattering expansion*). Der Programmcode zur Simulation der Vielfachstreuung der Photoelektronenwelle basiert auf der *Greens*-Funktion. Diese Funktion beschreibt durch den Greens-Propagator alle möglichen Streuprozesse zwischen Anfangs- und Endzustand, wodurch alle Streueignisse (Streupfade) berücksichtigt werden. Auch kann die projizierte Zustandsdichte des Absorbers ausgegeben werden.

Der modulare Aufbau des FEFF-Programms ermöglicht die Auswahl verschiedener Näherungen und Modelle für die Modellierung der experimentellen Spektren.

### **EXAFS-Simulation: FEFF8**

Durch die Berücksichtigung der vollständigen Vielfachstreuung lassen sich XAFS-Oszillationen im EXAFS-Bereich mit FEFF gut beschreiben. Die Simulation an einem Cluster aus 500 Atomen mit einem Radius von  $10 \text{ \AA}$  liefert  $\chi(k)$  für das zugrunde gelegte Strukturmodell. Aus dieser Berechnung werden ebenfalls Phase, Amplitude sowie die möglichen Streupfade erhalten. Unter Verwendung dieser Parameter erfolgt die Anpassung der EXAFS-Daten und damit eine Extraktion von Strukturparametern über einen *least-square fit*. Im Rahmen dieser Untersuchung wurden die aus der Literatur bekannten Strukturen der HT-Phase und einer LT-Phase mit ebenfalls rhomboedrischen Indizierung berücksichtigt (siehe hierzu Kapitel 8.1). Zum Vergleich sind die erhaltenen Kurven in Abbildung 12.8 zusammen mit temperaturabhängigen Präparationen und chemisch deinterkalierter Proben dargestellt.

### **XANES-Simulation: FEFF8**

Die theoretische Simulation von Elektronenspektren der Übergangsmetalloxide erfordern komplexe Modelle und sind daher aufwändig in der Berechnung. Insbesondere Korrelationseffekte, Lokalisierung und Kristallfeldeffekte machen die Beschreibung dieser Materialien zu einer Herausforderung (siehe Abschnitt 4). Auch  $\text{LiCoO}_2$  stellt hier ein interessantes System dar, das eine ganze Reihe von Autoren beschäftigte [46, 47, 82, 225, 226].

Die elektronische Struktur des 3d-Übergangsmetallions und der Sauerstoffliganden unterscheidet sich bedingt durch die Natur der Valenz- und Leitungsbandzustände. Aus diesem Grund müssen für die theoretischen Beschreibung der O K- und Co L-Absorptionskanten in  $\text{LiCoO}_2$  unterschiedliche Modelle angesetzt werden.

Die Struktur der Co L-Absorptionskanten von  $\text{LiCoO}_2$  wird nach Meinung von de Groot *et al.* von der Multiplett-Aufspaltung durch das Ligandenfeld der Sauerstoffionen dominiert [227]. Diese Autoren führten daher Multiplett-Rechnungen durch, ohne Ladungstransfereffekte zu berücksichtigen. Allerdings wiesen die Autoren Crocombette *et al.* darauf hin, dass die Berücksichtigung des Ladungstransfers im Modell wichtig für die physikalisch korrekte Beschreibung der Spektren ist [228]. Ohne diese Effekte werden Strukturen, die durch Ladungstransfersatelliten entstehen, nicht berücksichtigt (Satelliten zwar schwächer als in XPS, aber dennoch nicht zu vernachlässigen).

Die Nahstruktur der O K-Absorptionskante wird dagegen nicht durch Multiplett-Effekte bestimmt, die bei Metall 3d-Orbitalen auftreten. Für die Sauerstoffzustände wird zudem ein eher bandartiger Charakter diskutiert, während bei Kobaltzuständen die Lokalisierung der Ladungsträger eine Rolle zu spielen scheint. Nicht zu vernachlässigen sind bei der Modellierung der O K-XANES-Bereichs Ladungstransfereffekte durch den kovalenten Bindungsanteil in  $\text{LiCoO}_2$  [226, 227]. Für die HT-Phase von  $\text{LiCoO}_2$  ist in Abbildung 12.17 auf Seite 240 exemplarisch eine FEFF-Simulation der Sauerstoff K-Kante enthalten.

In der theoretischen Simulation der O K-Röntgenabsorption wird das entstandene O1s-Rumpfloch oft vernachlässigt [226], da der Übergang eines Elektrons aus dem O1s-Niveau in unbesetzte Leitungsbandzustände erfolgt, die vor allem Co3d- und Co4sp-Charakter besitzen (Abschnitt 12.4). Angenommen wird, dass die Struktur der Endzustände nicht durch dieses Rumpfloch beeinflusst wird (*screening*). Die allgemeine Gültigkeit dieser Näherung ist aber nicht sichergestellt<sup>7</sup>.

### Einschränkungen der Simulation

Mit der Software FEFF8 können Ladungstransfer- und Abschirmungseffekte berücksichtigt werden. Aus diesem Grund ist FEFF besonders gut für die Berech-

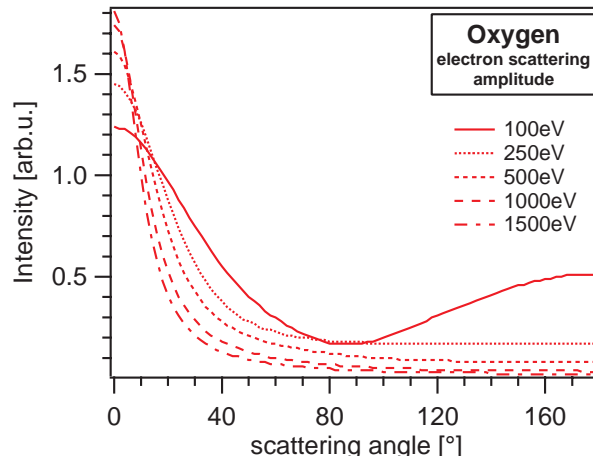
---

<sup>7</sup>Gerade wegen der starken Elektronenkorrelation in Übergangsmetalloxiden werden die Leitungsbandzustände mit O2p-Anteil dennoch teilweise durch das O1s-Rumpfloch beeinflusst. Ist diese Näherung für das System ausreichend, so entsprechen sich im Prinzip ein XAS- mit einem IPES-Experiment.

nung der O K-XANES geeignet. Allerdings ist die Modellierung der Co L-Kanten nur unzureichend möglich, da im Rahmen der zugrunde gelegten Modelle keine Multiplett-Effekte einbezogen werden können.

Vorgegeben wird diesen Rechnungen neben den erwähnten Modellen bzw. Näherungen lediglich ein Strukturmodell. Es ist daher für die Berechnung nötig die Gitterparameter und die Raumgruppe des Materials zu kennen. Für stöchiometrisches  $\text{LiCoO}_2$ , egal ob LT- oder HT-Modifikation, sind diese Werte in der Fachliteratur gut dokumentiert. Da das zugrunde liegende Strukturmodell jedoch nicht verfeinert wird, ist der Erhalt einer guten Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie für defektreiche Proben oder verspannte Schichten möglicherweise nicht gewährleistet. Auch sind Abweichungen durch das *solid-solution*-artige Verhalten zu erwarten.

Auf der anderen Seite haben derartige Abweichungen keinen großen Einfluss bei der Bestimmung der Absorber-Streuer-Abstände der ersten Koordinationsschale. Für die Anpassung dieser kurzen Streupfade sind die aus dem Modell erhaltenen Phasen und Amplituden bereits ausreichend für den Erhalt verlässlicher Werte. Für quantitative Aussagen über beispielsweise die Unordnung im System, ist allerdings eine Verfeinerung des Strukturmodells nötig.



**Abbildung 12.9:** Veranschaulichung der Energie- und Winkelabhängigkeit der Streuung des Photoelektrons anhand der Streuamplitude von Sauerstoff [229]. Die Verteilung ist für hohe kinetische Elektronenenergien wesentlich schärfer ausgeprägt (EXAFS-Regime), bei niedrigen Energien wird die Winkelverteilung breiter und besitzt im Bereich von 100 eV (XANES-Bereich) einen merklichen Beitrag bei hohen Streuwinkeln.

## 12.4 Untersuchung der Nahkantenfeinstruktur (XANES)

### Vergleich der EXAFS- und XANES-Regionen

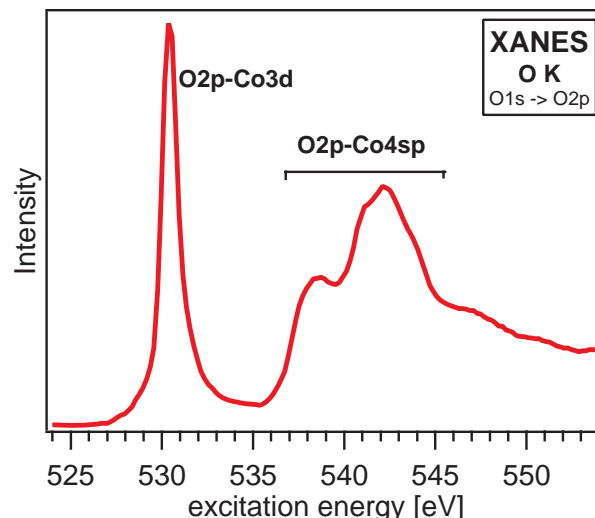
Der wesentliche Unterschied der EXAFS- und XANES-Regionen ist die deutlich höhere inelastische mittlere freie Weglänge der Elektronen. Im Nahkantenbereich erhöht sich die Reichweite der Photoelektronen drastisch, da es auf Grund der niedrigen kinetischen Energie weniger Verlustprozesse angeregt werden können. Auch die Dämpfung durch den DW-Faktor  $\sigma_{AS}$  ist bei diesen Energien bedingt durch die  $\exp(-k^2)$ -Abhängigkeit vernachlässigbar. Beide Effekte führen dazu, dass der XANES-Bereich auch Informationen über relativ große Absorber-Streuer-Abstände beinhaltet. Zudem ändert sich bei diesen kinetischen Energien die Verteilung des Streuwinkels (Abbildung 12.9). Abhängig vom Winkel ändert sich die Wahrscheinlichkeit für ein Streueignis („Streupfad“) und damit seine Intensität. Für Elektronenenergien im EXAFS-Regime ist die Streuung stark vorwärts gerichtet ( $\phi \approx 0^\circ$ ) und fällt für  $\phi \geq 30^\circ$  stark ab.

Bedingt durch die breitere Verteilung des Streuwinkels und die hohe elastische Reichweite sind im XANES-Signal dreidimensionale Information über die Struktur um den Absorber enthalten. In diese Streuprozesse geht die Geometrie über

die relativen Positionen mehrerer Streuer relativ zum Absorber ein. Die Auswertung der geometrischen Informationen in XANES-Spektren ist allerdings weitaus komplizierter, da die komplexe Vielfachstreuung (*Multiple scattering*) des Photoelektrons in der theoretischen Beschreibung berücksichtigt werden muss. Damit ist die theoretische Simulationen der XANES-Region, sinnvolle Modelle vorausgesetzt, jedoch deutlich rechenaufwändiger. Oft wird dieser Bereich daher nur für qualitative Aussagen auf *fingerprint*-Basis herangezogen. Die Nahkantenspektren liefern im Wesentlichen die partiellen Leitungsbandzustandsdichten, im Falle der O K- und Co L-Kanten also die Sauerstoff- bzw. Kobaltanteile.

Bei EXAFS hingegen, beschränkt sich die Information auf vergleichsweise kürzere Distanzen. Da in diesem Bereich aber vornehmlich Vorwärtsstreuung auftritt, ist EXAFS empfindlicher gegenüber den Streuer-Absorber-Abständen. Ebenso sind Strukturparameter aus EXAFS-Daten leichter zu extrahieren. Prinzipiell ist es ausreichend, nur die erste Koordinationsschale für die Bestimmung der Abstände aus EXAFS heran zu ziehen, ohne komplizierte Streupfade zu berücksichtigen (Vorwärtsstreuung relevant). Sowohl XANES- als auch EXAFS-Bereich können theoretisch durch Elektronenstreu-Modelle mit FEFF8 beschrieben werden, siehe Abschnitt 12.3.4.

Im Hinblick auf Variation der Präparationsbedingungen der  $\text{LiCoO}_2$ -Schichten oder dem Lithiumgehalt ist der Nahkantenbereich der XAS empfindlich gegenüber Änderungen der elektronischen Struktur. Anhand dieser Änderungen kann geschlossen werden, wie beispielsweise der Ladungstransfer zwischen Li-Ionen und Co-O-Wirtsgitter während der Interkalationsreaktion stattfindet. Durch die Wahl der Präparationsbedingungen lässt sich in gewissen Grenzen die Stöchiometrie und der Oxidationszustand der dünnen Schichten einstellen, wie im XPS-Kapitel 10.1.3 anhand von Rumpfniveau- und Valenzbandsspektren gezeigt wurde. Diese Effekte wirken sich ebenso auf die Struktur der Leitungsbander von  $\text{LiCoO}_2$  aus, die im XANES-Bereich untersucht werden kann. Im Gegensatz zur sehr oberflächenempfindlichen Spektroskopie der besetzten Zustände mit PES-Methoden liefert die XAS auch Informationen über tiefere Probenbereiche ( $100\text{\AA}$ ), da im verwendeten SEY-Modus die Detektion niederenergetischer Sekundärelektronen mit hoher Reichweite erfolgt.



**Abbildung 12.10:** Darstellung des XANES-Bereichs der O K-Absorptionskante einer HT-LiCoO<sub>2</sub>-Schicht. Die Kovalenz der Co–O-Bindung ermöglicht den eigentlich dipolverbotenen Übergang aus dem O1s-Niveau in Co3d- bzw. Co4sp-Hybridorbitale mit O2p-Charakter.

#### 12.4.1 Nahstruktur der O K-Kante von LiCoO<sub>2</sub>

Eine Reihe von Untersuchungen beschäftigen sich mit der Interpretation der Struktur der O K-Absorptionskante [46, 126, 127, 217, 227].

Das O K-Spektrum im Bereich der Absorptionskante wird durch Übergänge aus dem O1s-Rumpfniveau in Zustände mit O2p-Anteil hervorgerufen [227]. Gemäß der Dipolnäherung sind bei der Absorption eines Röntgenquants nur Übergänge mit  $\Delta l = \pm 1$  erlaubt.

Bei der Untersuchung der O K-XANES verschiedener Übergangsmetalloxide stellten de Groot *et al.* fest, dass die spektralen Strukturen an der Kante aus den kovalenten Anteilen der Metall-Sauerstoffbindung resultieren [226]. Die O K-Absorptionskante von Übergangsmetalloxiden kann, den Autoren zufolge, in zwei Regionen unterteilt werden, die in etwa eine vergleichbare Intensität besitzen [46, 226]. Die scharfen Strukturen an der Kante resultieren aus sauerstoffartigen Zuständen, die mit dem TM 3d-Band hybridisiert sind, d.h. dem 3d-Übergangsmetallband. Etwa 5–10 eV oberhalb der Absorptionsschwelle schließt sich der wenig strukturierte und breite zweite Bereich an, der durch die Anregung in Zustände mit Sauerstoffcharakter entsteht, die mit den 4s- und 4p-artigen Bändern der Übergangsmetalle hybridisiert sind.

In einer anderen Studie wurden Röntgenabsorptionsspektren der O K-Kante und der Co L-Kante von CoO, Li-dotiertem CoO und LiCoO<sub>2</sub> aufgenommen [227]. Das O1s-Absorptionsspektrum zeigt insbesondere für LiCoO<sub>2</sub> einen scharfen Peak an der Absorptionskante im Bereich von Anregungsenergie zwischen 530–535 eV, der klar von anderen Strukturen separiert ist. Nach van Elp *et al.* finden hier Übergänge in unbesetzte Co3d-Zustände und Li-induzierte Lochzustände im O2p-Band statt [46].

In Abbildung 12.10 ist die O K-Kante von HT-LiCoO<sub>2</sub> dargestellt. In dieser Modifikation liegt in stöchiometrischen Material eine *low-spin*-Konfiguration der Co<sup>3+</sup>-Ionen in *O<sub>h</sub>*-Symmetrie ( $t_{2g}^6, {}^1A_{1g}$ ) vor. Der scharfe Peak A<sub>1</sub> bei 530.4 eV entspricht dem Übergang eines O1s-Elektronen in die unbesetzten Molekülorbitale mit einem gemischten Co3d(e<sub>g</sub>)-O2p-Charakter und kann somit durch den Endzustand O1s<sup>1</sup>*c* + Co3d<sup>7</sup>( $t_{2g}^6e_g^1$ ) beschrieben werden (*c* steht für einen O1s-Lochzustand).

Die Strukturen oberhalb von 535 eV wurden von verschiedenen Autoren wiederum Übergängen in die Co4s- und 4p-artigen Zustände zugeordnet, die eine deutliche O2p-Beimischung besitzen müssen [46, 226, 227], sowie Übergängen in O3p-Niveaus [46].

Anhand von DFT-Rechnungen konnten Czyzyk *et al.* jedoch zeigen, dass es sich hierbei bis 15 eV oberhalb von  $E_F$  um Beimischungen von O2p-Zuständen handelt und nicht von O3p-Orbitalen [47]. Diese (antibindenden) Zustände liegen, unter der Annahme einer Austrittsarbeit von etwa 6 eV, oberhalb des Vakuumniveaus. Die weite Ausdehnung der O2p-Zustände zu hohen Energien ist ein Anzeichen für die hohe Kovalenz der Übergangsmetalloxide.

In Abbildung 12.10 liegen die Maxima des 4sp-O2p-Hybridbandes bei 538.5 eV (B) und 542.1 eV (C). Diese Struktur resultiert nach de Groot *et al.* aus der *O<sub>h</sub>*-Symmetrie der nächsten Sauerstoffnachbarn, die die 3d-Übergangsmetallionen oktaedrisch umgeben [226].

Mit der Hybridisierung von Übergangsmetall (TM) und Sauerstoffzuständen kommt es also zur Beimischung von O2p-Zuständen in die unbesetzten Leitungsbandzustände, die vornehmlich Metall-3d-Charakter besitzen.

Im rein ionischen Modell [209] würde Sauerstoff die Konfiguration O1s<sup>2</sup>2s<sup>2</sup>2p<sup>6</sup> besitzen, wodurch kein Übergang 1s → 2p bei der Röntgenabsorption stattfinden könnte. Erst durch die Hybridisierung zwischen Metall- und Ligandenzuständen, d.h. dem kovalenten Bindungsanteil, kann es zu einem Liganden-zu-Metall-Lad-

ungstransfer kommen, durch den O1s–O2p-Übergänge möglich werden (siehe Abbildung 12.12).

Die Intensität der Absorption in O K-Kante ist abhängig von der Gesamtzahl an „d“-Lochzuständen in den mit Sauerstofforbitalen hybridisierten 3d-Niveaus und somit proportional zum O2p-Charakter im Leitungsband und kann daher als Maß für die Kovalenz der Bindung im CoO<sub>6</sub>-Oktaeder herangezogen werden. Dieser Effekt zeigt sich auch in den hybridisierten O2p–Co4sp-Bändern.

Der dipolerlaubte 1s→2p Übergang der O K-Kante von LiCoO<sub>2</sub> liefert damit direkt Informationen über den Ladungszustand der Sauerstoffionen und die Co–O-Bindungswechselwirkung, da vor allem O2p-Orbitale an der Bindungskonfiguration in oktaedrischer Umgebung mit dem Metallion (CoO<sub>6</sub>) beteiligt sind.

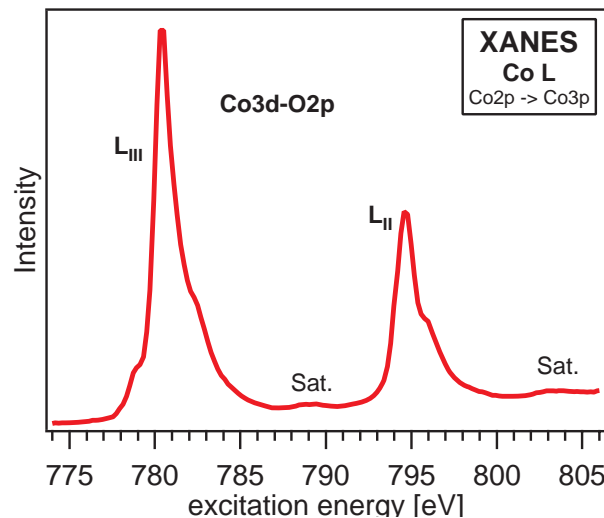
Zudem ist das O1s-Rumpfniveau naturgemäß ein lokalisiertes Orbital und besitzt in XP-Spektren, wie an LiCoO<sub>2</sub> erkennbar, eine symmetrische und scharfe Verteilung (von der Verbreiterung der natürlichen Linienbreite durch die Spektrometerauflösung abgesehen). Bei einem XA-Spektrum handelt es sich um eine Faltung aus Anfangs- und Endzustand. Auf Grund des scharfen O1s-Niveaus kann die O K-XANES daher als Abbildung der Leitungsbandzustände mit O-Charakter interpretiert werden (O2p-projezierten Leitungsbandzustandsdichte, *projected density of states*).

#### 12.4.2 Nahstruktur der Co L-Kante von LiCoO<sub>2</sub>

Das Absorptionsspektrum der Co L<sub>II,III</sub>-Kanten entsteht durch Übergänge aus den Spin-Bahn-aufgespaltenen Co2p-Niveaus in unbesetzte, stark mit O2p-Orbitalen hybridisierte Co3d-Zustände (Abbildung 12.12). Das Spektrum besteht aus zwei Hauptkomponenten bei 780 eV und 794.5 eV mit schwachen Schulterstrukturen bei 782.5 eV und 796 eV sowie Komponenten bei niedrigeren Energien (779 eV und 793.5 eV). Die komplexe Struktur dieser Kante in LiCoO<sub>2</sub> entsteht durch elektrostatische Wechselwirkung und Ligandenfeldeffekte in oktaedrischer Symmetrie. Die durch die Spin-Bahn-Aufspaltung des 2p-Niveaus treten im Abstand von etwa 14.5 eV die L<sub>III</sub>- (Co2p<sub>3/2</sub>) und L<sub>II</sub>-Hauptkomponenten auf, die durch Co2p–3d-Wechselwirkungen und Kristallfeldeffekte weiter aufgespalten sind (siehe Abbildung 12.11). Ferner sind schwache Ladungstransfersatelliten zu erkennen.

Im Gegensatz zu den O K- und Li K-Kanten werden die Co L-Absorptionskanten durch diese Multiplett-Effekte dominiert [46, 127, 227, 230]. Crocombett *et al.* zu-



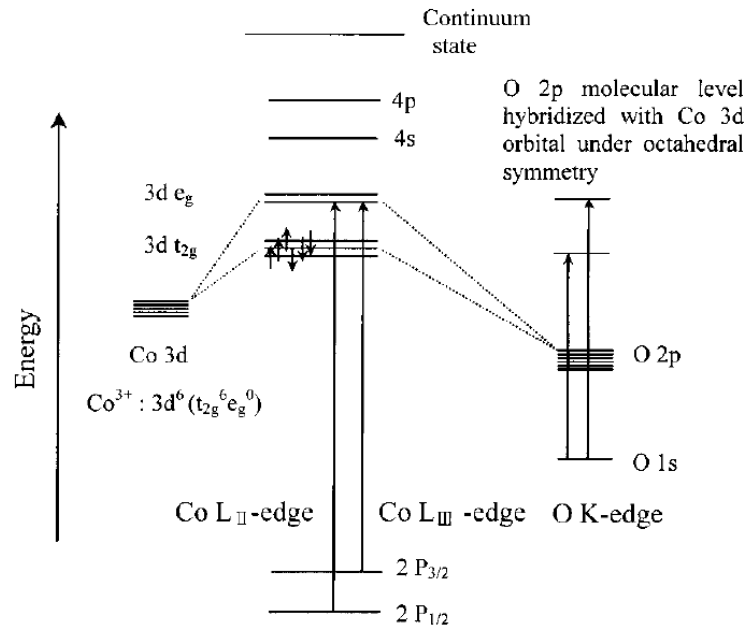


**Abbildung 12.11:** Die Co L-Absorptionskante besteht aus den Spin-Bahn-aufgespaltenen Komponenten und Satellitenstrukturen. Zudem ist die Multiplett-Aufspaltung durch Ligandenfeldeffekte sichtbar (Schulterstrukturen). Die Präparation der HT- $\text{LiCoO}_2$ -Schicht erfolgte bei  $550^\circ\text{C}$  in einer  $\text{Ar}/\text{O}_2$ -Atmosphäre (1:1).

folge sind aber auch Ladungstransfereffekte relevant [228] (siehe Abschnitt 12.3.4). Die Strukturen der Co  $L_{III}$ - und  $L_{II}$ -Kanten weisen leichte Unterschiede auf. Nach de Groot *et al.* wird die Form dieser Komponenten durch die Stärke der Kristallfeldaufspaltung, Orbital- und Spin-Polarisationen sowie die d-Spin-Bahn-Kopplung bestimmt, ebenso spielen Multiplett-Effekte eine Rolle [230]. Abweichungen des Intensitätsverhältnisses von 2:1 lassen sich demnach auf die d-Spin-Bahn-Kopplung zurückführen.

Aus dem intensiven, dipolerlaubten  $\text{Co}2p \rightarrow \text{Co}3d$ -Hauptübergang an den Co  $L_{II,III}$ -Kanten können direkte Informationen über unbesetzte Zustände erhalten werden. Dieser Übergang ist empfindlich gegenüber der elektronischen Struktur des absorbierenden Kobaltions. Anhand des Nahkantenbereichs können Informationen über den Oxidationszustand, der Spin-Konfiguration und der Kovalenz der Bindung abgeleitet werden. Beispielsweise ist eine Verschiebung der Maxima zu höheren Anregungsenergien ein Anzeichen für einen höheren Oxidationszustand.

In stöchiometrischen  $\text{LiCoO}_2$  mit  $\text{Co}^{3+}$ -Ionen in *low-spin*-Konfiguration kann für den Endzustand eine  $\text{Co}2p^5c3d^7-(t_{2g}^6e_g^1)$ -Konfiguration angenommen werden (hierbei steht  $c$  für einen Lochzustand im  $\text{Co}2p$ -Niveau).



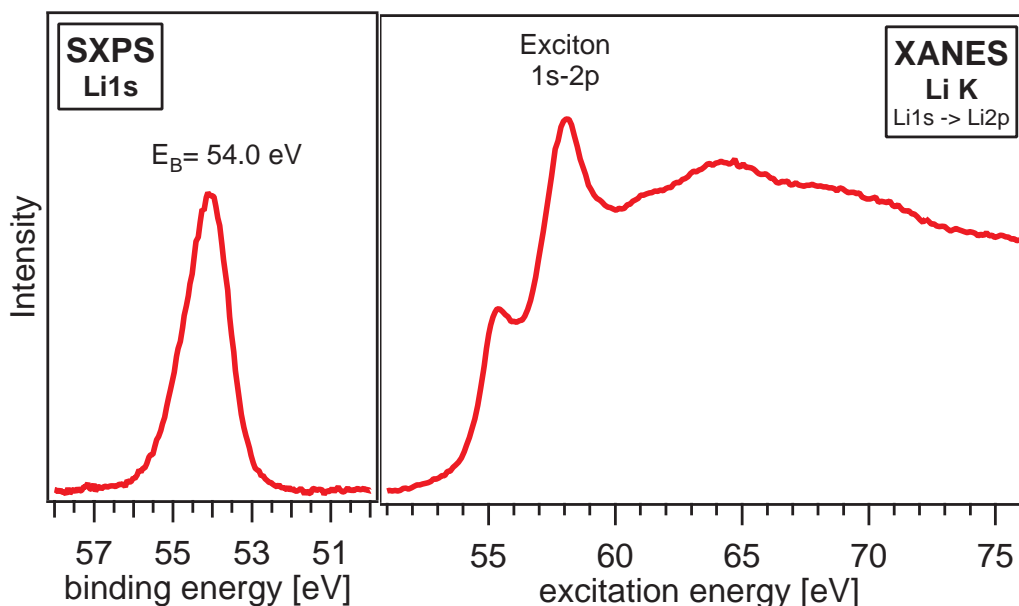
**Abbildung 12.12:** Veranschaulichung der Übergänge an den Co L- und O K-Absorptionskanten nach Yoon *et al.* [126]. Durch die Hybridisierung von Co- und O-Zuständen werden in LiCoO<sub>2</sub> auch Übergänge an der O K-Kante beobachtet.

### 12.4.3 Nahstruktur der Li K-Kante von LiCoO<sub>2</sub>

In Abbildung 12.13 ist die Li K-Kante dargestellt. Die Anregung erfolgt hier aus dem Li1s-Niveau in Li2p-Leitungsbandzustände. Die Li K-Kante besteht aus einem intensiven Peak B (58.0 eV) oberhalb der eigentlichen Einsatzen der Röntgenabsorption A (55.4 eV) sowie flachen und breiten Strukturen C–E bei höheren Energien (Tabelle 12.4).

Der Einsatz der Li K-Absorptionskante A liegt bei einer identischen Energie wie die ersten sauerstoffartigen Zustände oberhalb der Energielücke, die an der O K-Absorptionskante beobachtet wurden (Tabelle 12.4). Dies zeigt die Hybridisierung von Li2sp- mit O2p-Zuständen (bzw. O2p-Co3d-Zuständen) im Leitungsband hin, die auch von Czyzyk *et al.* in theoretischen Modellierung der LiCoO<sub>2</sub>-Bandstruktur beobachtet wurde [47].

Der Ursprung der dominanten Struktur B kann als weitere Li2p-Zustandsdichte der Leitungsbandkante interpretiert werden. Möglich ist auch, dass dieses Maximum aus einer exzitonsichen Anregung in höhergelegene Li-Zustände resultiert. Tsuij *et al.* untersuchten eine Reihe von Lithiumverbindungen mit XAS und führten einen



**Abbildung 12.13:** Messungen des  $\text{Li}1s$ -Niveaus und der  $\text{Li K}$ -Absorptionskante von  $\text{LiCoO}_2$ . Das dominante XAS-Maximum entsteht vermutlich durch eine Exzitonenanregung.

Vergleich mit DV- $X\alpha$ -Cluster-Rechnungen durch [231]. Die Autoren identifizierten intensive Nahkantenstrukturen als  $1s$ - $2p$ -Exzitonenanregungen. Die stark ionischen Verbindungen mit einem Ladungstransfer von ca. 1, wie  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{LiCl}$  und  $\text{LiF}$ , zeigen diese Strukturen deutlich. In  $\text{Li}_2\text{O}$  und  $\text{LiOH}$  hingegen wurden nur schwache Schulterpeaks bei niedrigeren Energien beobachtet. Bei letzteren wird die geringere Stärke der Ionenbindung verantwortlich für das Auftreten schwacher Exzitonen gemacht, da hier die exzitonsche Bindungsenergie und Intensität durch die Abschirmung des Exzitons mit weiterer Elektronendichte im  $2sp$ -Band verringert wird. Das Auftreten des Exzitons wäre demnach ein Hinweis darauf, dass Lithium in  $\text{LiCoO}_2$  sein  $2s$ -Elektron nahezu vollständig an das Wirtsgitter abgibt. Bedenkt man den hohen kovalenten Anteil der  $\text{Co-O}$ -Bindung, ist das scheinbar ionische Verhalten des eingelagerten Lithiums erstaunlich.

Eine weitere Interpretation für das Auftreten eines Exzitons ist ein lokalisierter Charakter des Zustandes in den die Anregung erfolgt, da die Bildungswahrscheinlichkeit eines Exzitons mit der Lokalisierung der Zustände steigt.

Aussagen über den Anteil und die energetische Lage möglicher Hybridisierungen zwischen Lithium und Sauerstoffzuständen im Leitungsband können über den Ver-

**Tabelle 12.4:** Relative Energie der Li K- und O K-Nahkantenstrukturen bezogen auf die Absorptionsschwelle. Ein Vergleich dieser Beiträge deutet auf Lage von Lithiumzuständen im Leitungsband hin. Enthalten sind ebenfalls die Bindungsenergien  $E_b^{CL}$  der 1s-Rumpfniveaus und die Lage des Fermi-Niveaus. Zudem lässt sich anhand dieser Werte die elektronische Bandlücke  $E_g^{el.}$  von  $\text{LiCoO}_2$  bestimmen.

Kante	Emission	E [eV]	E- $E_0$ [eV]
$E_b^{CL}$	Li1s	54.0	-1.4
$E_F$	$E_F$ -VBM	0.54	
Li K	A	55.4	0
	B	58.0	2.6
	C	61.3	5.9
	D	64.4	9.0
	E	69.1	13.7
$E_b^{CL}$	O1s	529	-1.4
$E_F$	$E_F$ -VBM	0.54	
O K	A	530.4	0
	B	538.5	8.1
	C	542.1	11.7
$E_g^{el.}$	Li K/O K	1.94	

gleich des Li K- (Abbildung 12.13) mit O K-Absorptionsspektren getroffen werden. Die jeweiligen Energien der in Li K- und O K-Spektren beobachteten Strukturen sind relativ zur Lage der Absorptionskante in Tabelle 12.4 aufgeführt. Etwa 8–9 eV und 12–14 eV oberhalb der Absorptionskanten zeigen sich Übereinstimmungen in den Emissionstrukturen, die mit einer Hybridisierung von  $\text{Li}2s$ - und  $2p$ -Zuständen mit  $\text{O}2s$ - und  $\text{O}2p$ -Bändern gedeutet werden kann (vergleiche Czyzyk *et al.* [47]). Diese Beiträge von  $\text{Li}2s$ - und  $2p$ -Orbitalen liegen im Bereich der  $\text{Co}4sp$ - $\text{O}2p$ -Bänder. In der Schichtstruktur von  $\text{HT-LiCoO}_2$  befinden sich Li- und Co-Ionen nicht auf benachbarten Gitterplätzen, sondern werden durch O-Lagen getrennt. Der Nahkantenbereich bis ca. 5 eV besitzt scheinbar keine starken Beiträge von Li-Zuständen, sondern wird von  $\text{Co}3d$ -Zuständen mit  $\text{O}2p$ -Anteilen dominiert. Die Beimischung von Li-Zuständen im  $\text{LiCoO}_2$ -Leitungsband wurde von Czyzyk *et al.* bestätigt [47].

#### 12.4.4 Bestimmung der Bandlücke von LiCoO<sub>2</sub>

##### elektronische Bandlücke

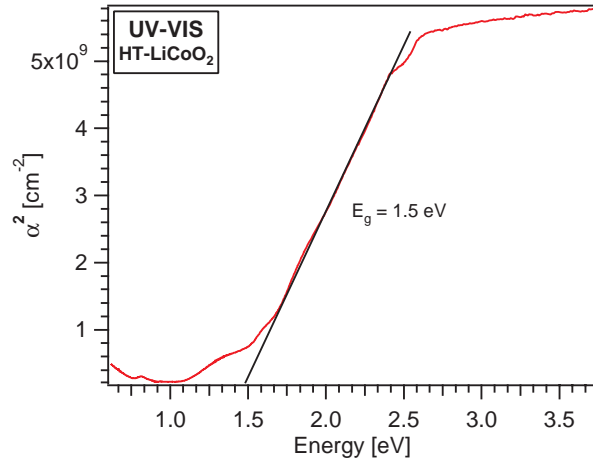
Anhand von (S)XPS- und XAS-Messungen kann die Energielücke zwischen Valenzbandmaximum (VBM) und Leitungsbandminimum (LBM) aus der Bindungsenergie des Rumpfniveaus und der Lage der Absorptionskante bestimmt werden (Gleichung 12.3). Da sich die Skala der Bindungsenergie auf das Fermi-Niveau bezieht, muss der Abstand zwischen Valenzbandmaximum und  $E_F$  berücksichtigt werden ( $\Delta = E_F - \text{VBM}$ ).

$$E_g^{el.} = E_{LBM} - E_{VBM} = E_{Abs.} - (E_b - \Delta) \quad (12.3)$$

Die elektronische Bandlücke  $E_g^{el.}$ , die sich aus diesen Messungen ergibt, liegt bei etwa 1.9–2.0 eV (Tabelle 12.4). Verglichen mit dem oft zitierten Literaturwert von van Elp *et al.* für LiCoO<sub>2</sub> liegt dieser Wert zu niedrig. Diese Autoren haben aus XPS-BIS-Messungen an Pulverproben eine Bandlücke von 2.7 eV erhalten. Allerdings erscheint hier die Anpassung der Valenz- und Leitungsbandkanten relativ willkürlich. Von Graetz *et al.* hingegen wurde über EELS-Messungen an LiCoO<sub>2</sub>-Pulvermaterial ein Abstand zwischen Fermi-Niveau und den ersten unbesetzten Zuständen ( $E_F - E$ ) von 1.5 eV berichtet [232]. Dieser Wert stimmt gut mit der in dieser Arbeit beobachteten Differenz von 1.4 eV überein. Anzumerken ist zudem, dass die spektrale Auflösung bzw. die Qualität der Daten beider Veröffentlichungen schlechter ist als die in dieser Arbeit erreichte (BIS- ( $\approx 0.8$  eV), EELS-Energieauflösung ( $\approx 1.5$  eV) [232]).

##### Fehler bei der Bestimmung

In der Regel werden über elektronenspektroskopische Methoden verglichen mit optisch bestimmten Bandlücken kleinere Werte erhalten. Diese Abweichung kann auf Verluste durch Relaxationsprozesse der elektronischen Struktur (Polariasation, Exziton) zurückgeführt werden [146], die bei der Absorption von Lichtquanten nicht bzw. additiv auftreten.



**Abbildung 12.14:** Auftragung des Quadrats des Absorptionskoeffizienten zur Bestimmung der optischen Bandlücke von LiCoO<sub>2</sub>.

Die Genauigkeit der Bestimmung ergibt sich aus der bei den am Synchrotron erzielten Energieauflösung der SXPS- und XAS-Messungen, die am U49/II mit dem SOLIAS-System bei 100 meV bzw. 200 meV liegt<sup>8</sup>.

### optische Bandlücke

Die optische Bandlücke einer kristallinen HT-LiCoO<sub>2</sub>-Schicht auf Borsilikatglas wurde über optische Transmission im Fachgebiet „Elektronische Materialien“ bestimmt. Ermittelt wurde die optische Bandlücke auf Grundlage von Gleichung 12.4. Für den indirekten Halbleiter LiCoO<sub>2</sub> [47] wurde durch lineare Extrapolation des Quadrats des optischen Absorptionskoeffizienten  $\alpha$  ein Wert von  $E_g^{opt.} = 1.5 \text{ eV}$  erhalten (Abbildung 12.14) [233, 234].

$$\left(\frac{\alpha}{\alpha_0}\right)^2 = h\nu - E_g^{opt.} \quad (12.4)$$

Der Wert der optischen Bandlücke liegt sogar unter dem über Elektronenspektroskopie erhaltenen von 1.9–2.0 eV.

<sup>8</sup>Auflösung: U49/II-Monochromator (Bessy II): Generell  $\frac{E}{\Delta E} \leq 5000$ ;  $\Delta E(400 \text{ eV}) = 60 \text{ meV}$ , d.h.  $\frac{E}{\Delta E} = 7000$ ; SOLIAS: Einfluss des Phoibos-Analysators gering, da Passenergie von 1.5 eV gewählt,  $\leq 40 \text{ meV}$

### 12.4.5 Vergleich XAS und SXPS

Die XANES-Spektren spiegeln die elektronische Struktur des Materials wider und werden weniger stark als (S)XPS-Messungen von Oberflächenkontaminationen beeinflusst. Auf Grund der Detektion von Sekundärelektronen mit Energien zwischen 5–30 eV stammt die Information aus Tiefen im Bereich von 100 Å (Abbildung 6.4 auf Seite 70). So zeigen XANES-Spektren noch scharfe Emissionsstrukturen, obwohl in (S)XPS-Messungen deutliche Schulterstrukturen durch Verunreinigungen auftreten.

Ein weiterer Unterschied zwischen (S)XPS und XAS-Messungen ist die Intensität der Satellitenstrukturen der Kobaltemissionen. Im Vergleich zur XPS zeigt die XAS nur schwache Satellitenemissionen, vermutlich durch die vollständigere Abschirmung des *core-holes* durch noch vorhandene 3d-Elektron bei der 2p–3d-Anregung<sup>9</sup> [46].

## 12.5 XANES-Analyse an dünnen $\text{LiCoO}_2$ -Schichten

### 12.5.1 Einfluss der Präparationsbedingungen

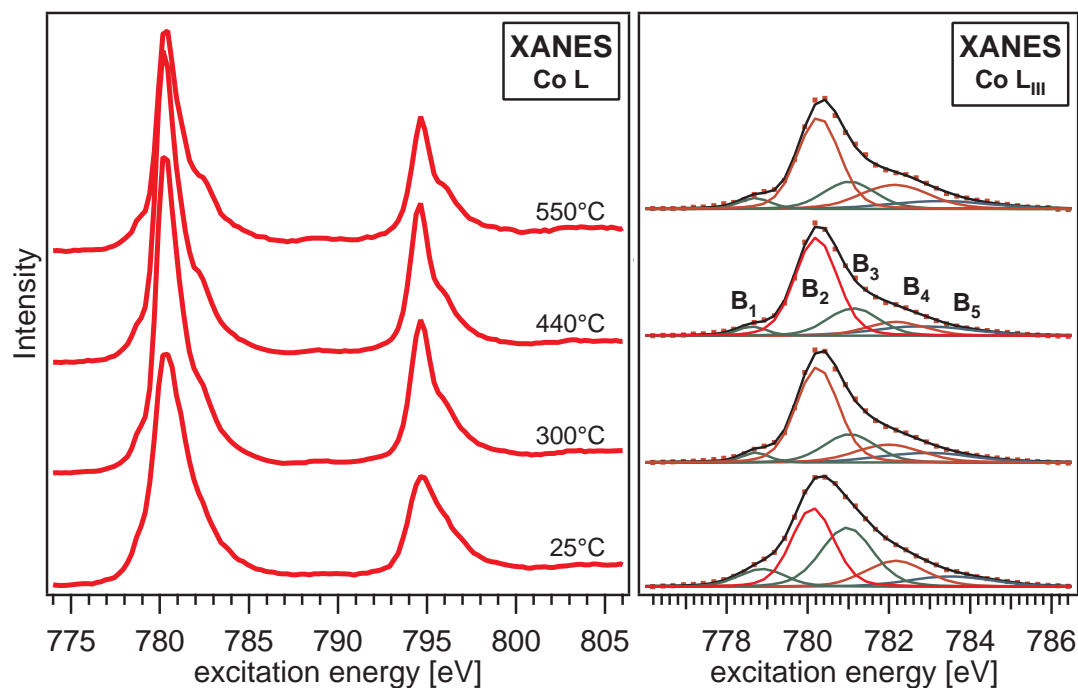
Die Temperaturabhängigkeit der Phasenbildung von  $\text{LiCoO}_2$  wurde ebenfalls mit Röntgenabsorptionsspektroskopie untersucht. In Abbildung 12.15 ist eine Präparationsreihe für Substrattemperaturen zwischen 25 und 550 °C dargestellt. Bei der Abscheidung der aufgeführten Proben wurde ein Ar/O<sub>2</sub>-Mischungsverhältnis von 2:1 gewählt. Als Substratmaterial wurden Si(110)-Wafer verwendet.

#### Co L-Kante

In Abbildung 12.15 (links) sind Co L-Kanten von bei verschiedenen Temperaturen präparierten Schichten abgebildet. Es sind keine wesentlichen Änderungen der spektralen Strukturen im Nahkantenbereich zu beobachten. Die L<sub>III</sub>- und L<sub>II</sub>-Komponenten besitzen bei niedrigen Temperaturen eine höhere Breite. Mit steigender Temperatur werden die Strukturen schärfer und die Schulterkomponenten setzen sich deutlicher von der Hauptkomponente ab. Die relativen Intensitäten von

---

<sup>9</sup>XPS:  $e^- \rightarrow \text{Kontinuum}$ ; XAS:  $e^- \rightarrow 3d\text{-artige Zustände}$



**Abbildung 12.15:** Die Spektrenserie zeigt Co L-XANES von Proben die bei unterschiedlichen Substrattemperaturen hergestellt wurden. In der rechten Darstellung ist eine Anpassung der Nahkantenstruktur der  $L_{III}$ -Komponente aufgeführt. Zu erkennen sind variierende Intensitätsverhältnisse zwischen Haupt- und Schulterkomponenten.

Haupt- und Schulterkomponenten verändern sich zudem mit der Substrattemperatur.

Für eine detailliertere Analyse wurde eine Anpassung des Nahkantenbereichs mit Voigt-Profilen durchgeführt. Zuvor wurde der Kantensprung abgezogen und die Spektren normiert. In Abbildung 12.15 (rechts) ist eine Anpassung mit fünf Komponenten gezeigt ( $B_1$ – $B_5$ ). Bei höheren Temperaturen treten nur geringe Unterschiede in den Messungen auf, während bei tiefen Temperaturen ein Anstieg der Komponenten  $B_2$  und  $B_4$  zu beobachten ist. Eine Identifikation der einzelnen Anteile ist allerdings auf Grund der Kristallfeldaufspaltung der 3d-Zustände nicht ohne weiteres möglich. Hierfür ist ein Vergleich mit theoretischen Simulationen erforderlich, die derartige Effekte berücksichtigen.

Von den Autoren Abbate *et al.* und de Groot *et al.* wurden XANES-Spektren der Co L-Kante erstmals unter Verwendung von Ligandenfeldmodellen simuliert [227, 235]. Letztere führten einen Vergleich mit experimentellen Spektren von  $\text{LiCoO}_2$  durch,



der eine gute Übereinstimmung mit der Theorie zeigte. Anhand dieser Rechnungen können die Komponenten B<sub>2</sub> und B<sub>4</sub> als typische Signatur der Co<sup>3+</sup>-Ionen in der *low-spin*-Konfiguration identifiziert werden. Diese Signatur besitzt auch geringe Beiträge bei B<sub>1</sub>. Der Ursprung der restlichen Komponenten B<sub>3</sub> und B<sub>5</sub> lässt sich aus diesen Rechnungen jedoch nicht ableiten.

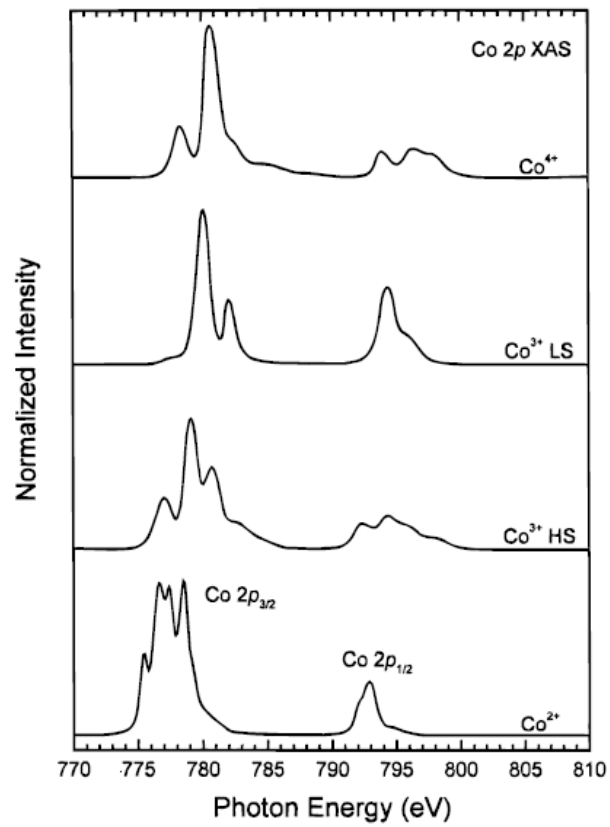
In einer weiteren Veröffentlichung zu dieser Thematik durch Montoro *et al.* wurden vergleichbare Rechnungen für unterschiedliche Spin- und Ladungskonfigurationen von Kobaltionen durchgeführt [236]. Die Autoren nutzten ein Programm in dem atomare Multiplett- und Ligandenfeldeffekte einbezogen werden. Hierbei wurden für die Co<sup>4+</sup>-, *low-spin* Co<sup>3+</sup>-, *high-spin* Co<sup>3+</sup>- und Co<sup>2+</sup>-Ionen die Grundzustandskonfigurationen  $t_{2g}^3 e_g^2$  (<sup>6</sup>A<sub>1</sub>),  $t_{2g}^6 e_g^0$  (<sup>1</sup>A<sub>1</sub>),  $t_{2g}^4 e_g^2$  (<sup>5</sup>T<sub>2</sub>) bzw.  $t_{2g}^5 e_g^2$  (<sup>4</sup>T<sub>1</sub>) angenommen. In der Untersuchung der Deinterkalation von LiNiCoO<sub>2</sub> wurde anhand dieser Rechnungen geschlossen, dass die Kobaltionen im Bereich von x= 1–0.5 im *low-spin* Co<sup>3+</sup>-Zustand verbleiben.

Die berechneten Spektren für Co<sup>3+</sup>- und Co<sup>4+</sup>-Ionen zeigen eine gute Übereinstimmung mit den beobachteten Komponenten bei der elektrochemischen Deinterkalation der LiCoO<sub>2</sub>-Dünnschichtproben (siehe Kapitel 12.6.1) und der temperaturabhängigen Präparation.

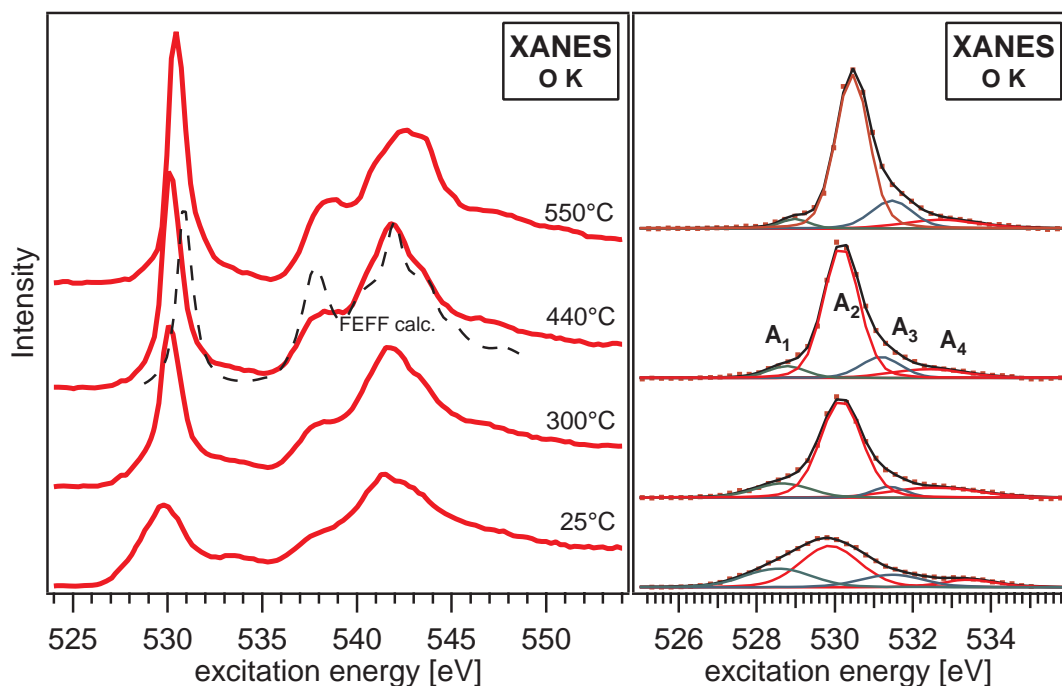
Vergleicht man diese in Abbildung 12.16 aufgeführten Signaturen mit der Anpassung, so wird deutlich, dass die Komponenten B<sub>1</sub>, B<sub>3</sub> sowie B<sub>5</sub> höchstwahrscheinlich durch Co<sup>4+</sup>-Ionen hervorgerufen werden, während B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub> und B<sub>4</sub> durch *low-spin* Co<sup>3+</sup>-Ionen entstehen. Nicht ausgeschlossen werden kann hierbei, dass auch Co<sup>3+</sup>-Ionen in *high-spin*-Konfiguration vorliegen, da diese Signatur etwa zwischen der der Co<sup>4+</sup>- und *low-spin* Co<sup>3+</sup>-Ionen liegt. Zudem weisen die gemessenen Spektren auch geringe Intensitätsschwankungen auf, die nicht allein mit Co<sup>4+</sup>- und *low-spin* Co<sup>3+</sup>-Ionen erklärt werden können.

Bei tiefen Temperaturen und damit oxidierenden Bedingungen (Kapitel 10.1) können anhand dieser Analyse Co<sup>4+</sup>- bzw. Co<sup>3+</sup>-Ionen im *high-spin*-Zustand identifiziert werden.

Anhand der Co L-Spektren der Proben, die bei Temperaturen größer 300 °C hergestellt wurden, kann abgeleitet werden, dass in stöchiometrischen LiCoO<sub>2</sub> eine stabile *low-spin*-Konfiguration der Co<sup>3+</sup>-Ionen vorliegt ( $(t_{2g}\uparrow)^3 (t_{2g}\downarrow)^3 (e_g)^0$ ). Erkennbar ist dies an der scharfen und intensiven Komponente B<sub>2</sub> und der gut aufgelösten Schulterkomponente B<sub>4</sub> ohne weitere Aufspaltungen. Diese Beobachtung befindet sich im Einklang mit dem nicht-magnetischen Charakter der Co<sup>3+</sup>-Ionen



**Abbildung 12.16:** Die Simulation der Co L-Kante unter Berücksichtigung atomarer Multipllett- und Ligandenfeldeffekte von Montoro *et al.* zeigt die typischen Signaturen von Kobaltionen mit unterschiedlichen Oxidations- und Spin-zuständen [236].



**Abbildung 12.17:** Die O K-XANES für unterschiedliche Substrattemperaturen. Die Intensitätsverhältnisse der Haupt- und Schulterkomponenten variieren bei niedrigen Temperaturen. Enthalten ist zu dem eine FEFF-Simulation dieses Bereichs.

in  $\text{LiCoO}_2$  (siehe Abschnitt 3.2 auf Seite 24). Durch Abweichungen von der Soll-Zusammensetzung, beispielsweise durch Li- oder Sauerstoffdefekte, treten aber auch  $\text{Co}^{4+}$ - oder *high-spin*  $\text{Co}^{3+}$ -Ionen auf.

### O K-Kante

Alternativ zur Röntgenabsorption an der Co L-Kante lassen sich komplementäre Informationen über die elektronische Struktur an Absorptionskanten der O-Liganden erhalten. Im Gegensatz zu den Co L-Spektren sind an der O K-Kante deutlichere Änderungen der spektralen Struktur abhängig vom Lithiumgehalt bzw. der Präparationstemperatur zu beobachten.

In Abbildung 12.17 ist die O K-Nahkantenstruktur dargestellt. Auffällig ist in der linken Abbildung, dass die relativen Intensitäten der  $\text{O}2\text{p-Co}3\text{d}$ -Komponente bei 530 eV und den  $4\text{sp}$ -Strukturen oberhalb von 535 eV sich verändern. Zu hohen Temperaturen hin steigt das Verhältnis aus beiden Strukturen. Da die Intensität der O

K-Hauptkomponente proportional zur Anzahl unbesetzter Zustände in Zuständen mit 2p-Charakter ist, scheint also deren Anzahl mit steigender Temperatur zu zunehmen. Diese Lochzustände entstehen erst durch einen Ladungstransfer von den Sauerstoffliganden zum zentralen Kobaltion und sind daher als Maß für den kovalenten Bindungsanteil der Co–O-Bindung zu betrachten. Offenbar ändert sich die Hybridisierung im Co–O<sub>6</sub>-Oktaeder, d.h. der Überlapp der Orbitale mit wachsender Substrattemperatur. Erklärt werden kann dies mit dem Übergang von der LT- in die HT-Modifikation von  $\text{LiCoO}_2$ . Ausgehend von einer kubischen Symmetrie der LT-Phase bildet sich eine mit steigender Temperatur deutlicher ausgeprägte Anisotropie der HT-Modifikation aus. Dies führt dazu, dass einige Bindungen durch einen größeren Orbitalüberlapp stärker kovalent gebunden sind. Dieser Übergang wurde bereits anhand der Raman-Daten in Kapitel 8.2.1 diskutiert.

Diese Tendenz setzt sich zumindest solange fort, bis sich das Material bei hohen Temperaturen von  $\geq 550\text{--}650^\circ\text{C}$  zersetzt. Durch einen Verlust an Sauerstoff kommt es bei diesen Temperaturen zunehmend zur Bildung von Kobaltoxiden. Der Stabilitätsbereich hängt hierbei vom Sauerstoffpartialdruck ab, wie in den Raman- (Kapitel 8.2.1) und (S)XPS-Messungen (Kapitel 10.1.3) beobachtet werden konnte.

In Abbildung 12.17 ist eine Anpassung der Hauptstruktur der O K-Absorptionskante aufgeführt. Unterschieden werden können hier vier Komponenten ( $A_1\text{--}A_4$ ). Die Hauptkomponente  $A_2$  stammt von Sauerstoffionen des CoO<sub>6</sub>-Oktaeders, die verbleibenden Komponenten können hingegen unterschiedlichen Ursprungs sein.

Anders als an der Co L-Kante treten zwar keine Kristallfeldeffekte bedingt durch die Symmetrie der 2p-Zustände auf, allerdings ist zu beachten, dass durch die Kovalenz der Co–O-Bindung auch Multiplett-Strukturen der Co3d-Zustände in der O K-Nahkantenstruktur auftreten können. Auf diese Effekte wird im Rahmen der Diskussion der Ergebnisse zum elektrochemisch eingestellten Lithiumgehalt in Kapitel 12.19 noch genauer eingegangen.

Im Falle von vorliegenden Verunreinigungsphasen an der Probenoberfläche stellen die spektralen Komponenten im Nahbereich der O K-Kante eine Überlagerung dieser Multiplett-Komponenten und Li-Fremdphasen dar. Die Zuordnung der Beiträge durch Lithiumverbindungen kann daher analog zur Diskussion des O1s-Rumpfniveaus erfolgen (Abschnitt 10.0.2). In beiden Fällen treten bei höheren Anregungs- bzw. Bindungsenergien relativ zur Hauptkomponente  $A_2$  höher oxidierte Lithiumoxide bzw. Li–C–O-Verbindungen auf ( $A_3$ ,  $A_4$ ). Zur Struktur bei niedrigeren Energien ( $A_1$ ) kann ferner Lithiumoxid ( $\text{Li}_2\text{O}$ ) beitragen. Auf Grund der

in Abschnitt 12.4.5 diskutierten unterschiedlichen Oberflächenempfindlichkeit von SEY-XAS<sup>10</sup> und SXPS-Messungen besitzen diese Komponenten verglichen mit der Hauptkomponente geringere relative Intensitäten als in SXP-Spektren.

Bei niedrigen Temperaturen wurde, wie auch schon in den (S)XPS-Untersuchungen, verstärkt die Bildung von vor allem Lithiumcarbonaten und Lithiumoxid beobachtet. Mit der Bildung dieser Phasen an der Oberfläche liegt defektreiches, an Lithium und Sauerstoff verarmtes  $\text{LiCoO}_2$  vor (Abschnitt 10.1.3). Im O K-Absorptionsspektrum wirkt sich dies durch breitere Strukturen aus und die Komponenten  $A_1$ ,  $A_3$  und  $A_4$  gewinnen gegenüber der Co-O-Komponente  $A_2$  an Intensität.

## 12.6 Analyse der Interkalationsreaktion von $\text{LiCoO}_2$ mittels SXPS und XANES

### 12.6.1 Einfluss des Lithiumgehaltes auf die Nahkantenstruktur

Sowohl die Sauerstoff K- als auch die Kobalt L-Kante sind empfindlich gegenüber der lokalen chemischen Umgebung. Somit kann die Änderung der elektronischen Struktur von  $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$  abhängig von  $x$  über die Analyse der XANES-Bereiche verfolgt werden. Die Struktur und Position dieser Kanten liefert auch wichtige Informationen über die Bindung zwischen Ligand und Metallion.

### Deinterkalation: Ladungskompensation

Wie bereits in den Grundlagen diskutiert (Abschnitt 3.3) kommt es mit der Auslagerung von Lithiumionen zu elektronischen und strukturellen Änderungen in  $\text{LiCoO}_2$ . Mit der Deinterkalation von  $\text{Li}^+$  geht die Kompensation dieser Ladungen durch die Oxidation des Materials einher. Ausgehend von den in  $\text{LiCoO}_2$  angenommenen Oxidationsstufen von  $\text{Co}^{3+}$  und  $\text{O}^{2-}$  kann es zur Bildung von Löchern an Co- oder O-Ionen kommen, d.h. es erfolgt nominell eine Oxidation zu  $\text{Co}^{4+}$  ( $\text{Co-O} \rightarrow \text{Co}^+\text{-O}$ ) bzw.  $\text{O}^-$  ( $\text{Co-O} \rightarrow \text{Co-O}^+$ ). Diese geänderte Ladungsverteilung und die Änderung in der Struktur können auch zu einer Rehybridisierung der Co3d- und O2p-Zustände führen. Solch eine Reorganisation der Co- und O-Orbitale könnte wiederum eine Verzerrung der Co-O-Bindung hervorrufen und die Kovalenz der

---

<sup>10</sup>SEY: *secondary electron yield*

Co–O-Bindung verändern sowie den damit verbundenen Ladungstransfer zwischen O und Co beeinflussen. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Löcher würde sich also durch den geänderten Orbitalüberlapp zwischen O und Co verschieben.

Anhand von Absorptionsspektren im Nahkantenbereich und der Röntgenabsorptionsfeinstruktur können solche Prozesse untersucht und die möglichen Kompensationsmechanismen unterschieden werden.

In der Literatur existieren bereits eine Reihe von derartigen Analysen, die teilweise zu kontroversen Ergebnissen führten. An dieser Stelle soll daher ein kurzer Überblick über die relevanten Untersuchungen gegeben werden.

Die Autoren Nakai *et al.* berichten für die *in-situ* Analyse der Co-K (7723 eV) Kante von  $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$  von einer Verschiebung der Kantenstrukturen zu höheren Absorptionsenergien, der mit der fortschreitenden Oxidation von  $\text{Co}^{3+}$  zu  $\text{Co}^{4+}$  interpretiert wurde. Diese Oxidation wird gleichgesetzt mit einem reduzierten Co–O-Bindungsabstand [237].

Von Balasubramanian *et al.* wurde ebenfalls in einem *in-situ* Experiment eine Verschiebung dieser Absorptionskante zu höheren Energien beobachtet und auch der Oxidation von Co-Ionen mit abnehmenden Li-Gehalt zugeschrieben [238].

Unabhängig davon wurde von Tukamoto und West postuliert, dass es sich bei  $\text{LiCoO}_2$  um einen p-Halbleiter handelt, da kleine Mengen an  $\text{Co}^{4+}$ -Ionen vorliegen [69]. Anhand der in Abhängigkeit von Temperatur und Sauerstoffpartialdruck gemessenen Leitfähigkeit konnten Wolvenstine *et al.* zeigen, dass die Ladungskompensation der  $\text{Co}^{4+}$ -Defekte über Lithiumleerstellen ( $\text{V}'_{\text{Li}}$ ) geschieht [72].

Demgegenüber stehen die Ergebnisse von den Autoren Yoon, Montoro, van Elp sowie Graetz *et al.* wurden ebenfalls deutliche Änderungen an der O K-Kante verglichen mit der Co L-Kantenstruktur beobachtet [46, 126, 127, 232, 236]. Von Montoro *et al.* [127, 236] wurde die Co  $\text{L}_{\text{III,II}}$ -Kante vermessen und mit atomaren Multiplet- und Bandstrukturrechnungen verglichen. Diese Untersuchungen legen den Schluss nahe, dass der trivalente  $\text{Co}^{3+}$  *low-spin*-Zustand während der Interkalationsreaktion weitgehend unverändert bleibt. Anhand dieser Rechnung wurde das Vorliegen von  $\text{Co}^{2+}$ , *high-spin*  $\text{Co}^{3+}$  und  $\text{Co}^{4+}$ -Zuständen ausgeschlossen [236]. Hingegen tritt im O1s-Absorptionsspektrum mit der Lithiumauslagerung unterhalb der ursprünglichen Absorptionskante Intensität (unbesetzt O2p-Zustände) auf, die von den Autoren als Oxidation der O-Ionen gedeutet wurde.

Nach *first-principle* Berechnungen von Wolverton und Zunger führt das Entfernen von Li-Ionen zu einer Ladungs-„Restauration“ am Co-Gitterplatz durch die Rehy-

bridisierung der Co–O-Orbitale. Für den gesamten Bereich von  $0 \leq x \leq 1$  wird eine konstante Ladungsverteilung am Co-Ion vorhergesagt [239].

Aydinol *et al.* konnte mit *first-principle* Rechnungen ein anderes Verhalten vorhersagen. Hier zeigt sich wieder eine Oxidation von einem Großteil der  $\text{Co}^{3+}$ -Ionen zu  $\text{Co}^{4+}$  [125].

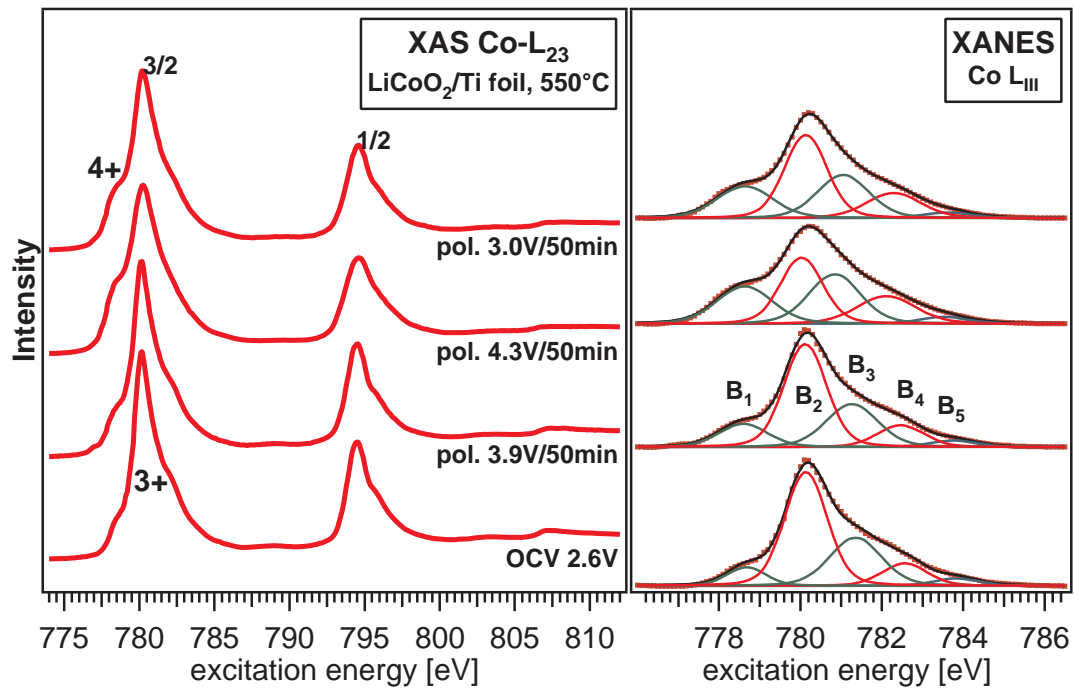
Ferner schlossen Graetz *et al.* bei der Auslagerung von Lithiumionen aus  $\text{LiCoO}_2$  anhand von EELS-Untersuchungen auf das Auftreten von Lochzuständen im Sauerstoffband [232]

Von Yoon *et al.* wurden in einer XANES-Studie wiederum Hinweise darauf gefunden, dass bei der Ladungskompensation in  $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$  sowohl O- als auch Co-Orbitale beteiligt sind [126]. Deutlichere Änderungen wurden mit der Deinterkalation jedoch an der O K-Kante beobachtet verglichen mit den Co  $\text{L}_{\text{II,III}}$ -Kanten. Insbesondere traten an der O K-Kante wurden zwei neue Komponenten bei niedrigeren Anregungsenergien auf. Den Autoren nach sind daher sowohl Kobalt als auch Sauerstoff an der Ladungskompensation beteiligt und die Verteilung der Rumpflöcher (*core-hole*) variiert systematisch zwischen Co und O-Atomen.

Vergleichbare Ergebnisse erzielten die Autoren Alamgir *et al.* bei der *in-situ*-Analyse des XANES- und EXAFS-Bereichs der Co K-Kante an einer *all-solid-state* Batterie in Abhängigkeit des Lithiumgehalts [217]. Im Unterschied zu den Ergebnissen von Yoon *et al.* wurde aber nicht linearer Verlauf bei der Verteilung der Rumpflöcher diskutiert. Es wurde abgeleitet, dass in  $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$  die Ladungskompensation mit abnehmenden Lithiumgehalt bis  $x = 0.25$  durch die Bildung von sowohl O-Löchern, als auch Co-Löchern stattfindet. Danach kommt es dieser Studie zur Folge nur noch zur Bildung von Co d-Löchern.

In diesen widersprüchlichen Aussagen wird jedoch nicht die Möglichkeiten der Fremdphasenbildung in Betracht gezogen oder die Zersetzung des Materials bzw. eine Rehybridisierung der Co–O-Bindungen diskutiert, wie sie in dieser Studie mit verschiedenen Methoden beobachtet wurde. In Abschnitt 12.5.1 werden beispielsweise einige Strukturen der O K-XANES als Beiträge durch Fremdphasen diskutiert.

Im Folgenden werden Messungen der Nahstruktur von Sauerstoff K- und Kobalt L-Kanten elektrochemisch modifizierter  $\text{LiCoO}_2$ -Proben vorgestellt. Der Lithiumgehalt dieser Schichten wurde über das bereits in Kapitel 12.3.3 beschriebene Vorgehen variiert. Die Anpassung der Kantenstrukturen erfolgte nach Abzug einer Stu-



**Abbildung 12.18:** Darstellung der Co L-Nahkantenstruktur nach Präparation und elektrochemischer De- und Reinterkalation.

fenfunktion vereinfacht unter Verwendung symmetrischer Voigt-Funktionen, um die beobachteten Änderungen zu veranschaulichen.

### Co L-Kante

Der Nahkantenbereich der Kobalt L-Kanten von  $\text{LiCoO}_2$  ist in Abbildung 12.18 zu verschiedenen Stadien der Interkalation gezeigt. Die Lithiumkonzentrationen an der Oberfläche wurden aus SXPS-Daten ermittelt und ist in Tabelle 12.6.2 aufgeführt. Ausgehend von der präparierten Schicht (OCV 2.6 V,  $x=1$ ) ist mit der Auslagerung eine Verbreiterung der Strukturen sowie ein Zuwachs der niederenergetischen Schulter zu beobachten. Ebenfalls in Abbildung 12.18 enthalten ist die Anpassung der L<sub>III</sub>-Komponente. Analog zur Diskussion dieses Bereichs in Abschnitt 12.5.1 sind die Komponenten B<sub>2</sub> und B<sub>4</sub> anhand der Signaturen in Abbildung 12.16 auf Seite 239 dreiwertigen Kobaltionen in *low-spin*-Konfiguration zuzurechnen. Die Intensität der Co<sup>4+</sup>-Komponenten B<sub>1</sub> und B<sub>3</sub> nimmt erwartungsgemäß mit der Auslagerung auf Kosten der Co<sup>3+</sup>-Spezies zu.

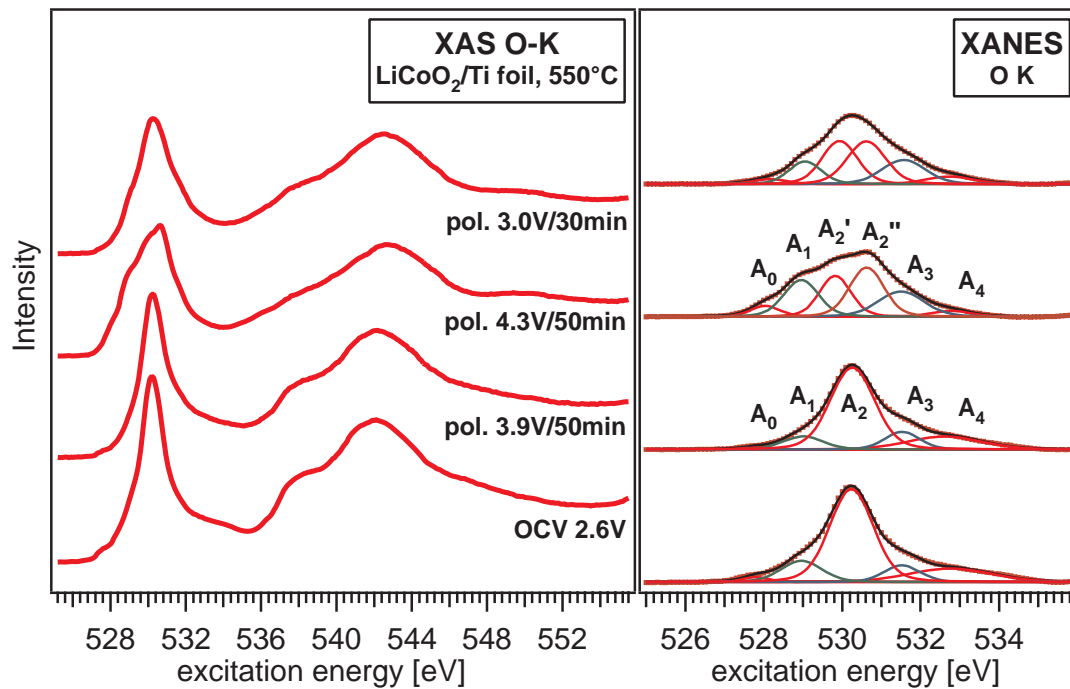


Allerdings ist an der Co L-Absorptionskante keine deutliche Verschiebung der einzelnen Komponenten zu höheren Energien festzustellen, was von anderen Autoren beispielsweise an der Co K-Kante beobachtet wurde [217]. Denkbar ist hier, dass eine Verschiebung der Position der wenig strukturierten Co K-Kante durch die Zunahme des  $\text{Co}^{4+}$ -Anteils vorgetäuscht wurde, was ohne Komponentenanalyse zu dieser Annahme führte. Von Yoon *et al.* wurde an der Co L-Kante ebenfalls eine Verschiebung der Maxima und deren Verbreiterung in Richtung höherer Energien beschrieben, sowie eine Abnahme der Intensität der Hauptemission [126]. Den Autoren zufolge besteht ein linearer Zusammenhang dieser spektralen Änderungen mit x. Für eine genauere Aussage sind allerdings weitere Zwischenschritte bei Interkalationsreaktion erforderlich. Eine genauere Analyse der chemischen Verschiebung erfolgt anhand der SXP-Rumpfniveauspektren in Kapitel 12.6.2.

Festgehalten werden kann aber, dass es sich bei der Änderung der Ladungsverteilung am Kobaltionen offenbar um einen lokalisierten Prozess handelt, d.h. dass einige Ionen ihre Oxidationsstufe ändern, andere aber im ursprünglichen *low-spin*-Zustand verbleiben. Die in dieser Untersuchung konstante energetische Lage der Komponenten und die Intensitätsänderungen belegen dies. Diese Beobachtung zeigt wiederum, dass die Co3d-Zustände trotz der merklichen Co3d-O2p-Hybridisierung in einem lokalisierten Modell beschrieben werden können (siehe Abschnitt 4).

Die zudem beobachtete Verbreiterung der Strukturen kann womöglich auf eine Rehybridisierung von Co- und O-Zuständen unter der lokalen Verzerrung des  $\text{CoO}_6$ -Oktaeders zurückgeführt werden.

Insgesamt betrachtet belegen die aufgeführten Messungen eindeutig, dass die Ladungskompensation der ausgelagerten Lithiumionen durch die Oxidation der Kobaltionen durch die Oxidation von  $\text{Co}^{3+} \longrightarrow \text{Co}^{4+}$  geschieht. Isoliert betrachtet, könnte anhand der spektralen Signatur der Co L-Kante mit der Auslagerung prinzipiell auch auf einen intermediären *high-spin*  $\text{Co}^{3+}$ -Zustand geschlossen werden, der durch eine Reorganisation der Orbitale entstehen könnte. Allerdings müsste für diesen Fall die Ladungskompensation dann allein über Sauerstoffzustände erfolgen. Die Entwicklung der Co L- und O K-Kantenstruktur in den einzelnen Schritten spricht jedoch gegen diese Möglichkeit.



**Abbildung 12.19:** Die Nahstruktur der O K-Kante weist ausgehend von der unbehandelten HT- $\text{LiCoO}_2$ -Schicht bei tiefer elektrochemischer Deinterkalation drastische Änderungen auf.

### O K-Kante

In Abbildung 12.19 ist der XANES-Bereich der Sauerstoff K-Kante abgebildet. Die Situation an dieser Absorptionskante unterscheidet sich im Verlauf der Interkalationsreaktion in einigen Punkten von der an den Co L-Kanten.

Anhand der zweiten Ableitung der Absorptionsspektren in Abbildung 12.20 ist deutlich zu erkennen, dass sich die spektrale Form, im Gegensatz zur Struktur der Co L-Kante, bei tiefer Deinterkalation grundlegend ändert (pol. 4.3 V/  $x \approx 0$ , siehe Tabelle 12.6.2). Während an der Kobaltkante die lediglich die Intensitäten der einzelnen Beiträge variieren, kommen an der Sauerstoffkante neue Komponenten hinzu. Auch ist eine anschließende Reinterkalation, wie in Abschnitt 12.3.3 beschrieben, nur zum Teil möglich. Die Reversibilität ist offenbar durch die vollständige Deinterkalation der Schichten stark eingeschränkt. Zur Veranschaulichung dieser Beobachtung wurde die O K-Nahstruktur mit Voigt-Profilen angepasst (Abbildung 12.19, rechts).

Zunächst ist bis 3.9 V ( $x = 0.2$ ) kaum eine spektrale Entwicklung aus der O K-

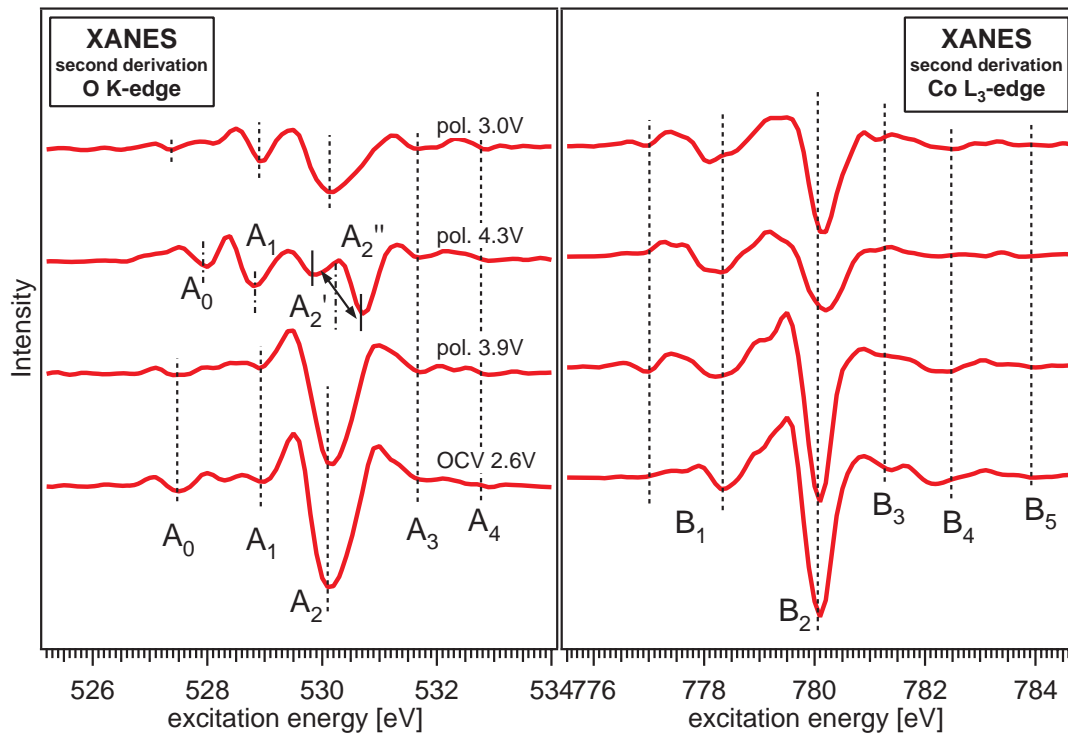
Nahkantenstruktur abzuleiten. Hingegen wurde in diesem Bereich an der Co L-Kante ein Anstieg des  $\text{Co}^{4+}$ -Anteils beobachtet. Mit der weiteren Deinterkalation scheint aber die ursprüngliche Hauptkomponente  $A_2$  an der Sauerstoffkante in zwei Komponenten  $A'_2$  und  $A''_2$  aufzuspalten. Zudem ist eine schrittweise Abnahme der  $A_2$ -Intensität mit der Lithiumauslagerung zu verzeichnen. Die Anteile der Emissionen  $A_0$  und  $A_1$  nehmen ferner merklich zu.

Offenbar muss für eine tiefe Deinterkalation ( $x < 0.2$ ) ein anderer Mechanismus bei der Kompensation des Elektrons angenommen werden. Während die Ladungskompensation bis  $\text{Li}_{0.2}\text{CoO}_2$  (3.9 V) über die Kobaltszustände erfolgt und im O K-Spektrum keine Änderungen zu verzeichnen sind, scheinen bei der vollständigen Deinterkalation bei 4.3 V auch verstärkt Sauerstoffzustände beteiligt zu sein. Die Kobaltspektren, sowohl XAS als auch SXPS, zeigen nur geringe Variationen der Intensität im Vergleich zu der drastischen Entwicklung in der O K-Nahkantenstruktur.

Natürlich könnte auch die zuvor angesprochene Bildung von Fremdphasen (Abschnitt 12.5.1) zur komplexen Struktur der Kante beitragen. Allerdings kann dies auf Grundlage der vorliegenden SXP-Spektren der O1s- und C1s-Rumpfniveaus ausgeschlossen werden (Abschnitt 12.6.2). Aus diesen Spektren gehen mit der Deinterkalation keine auffälligen Unterschiede hervor, auf die die beobachtete Änderung in der O K-Nahkantenstruktur zurückgeführt werden könnte.

Das O K-Spektrum nach der Polarisation bei 4.3 V zeigt die Ausbildung einer Schulterkomponente ( $A_1$ ) unterhalb der Schwellenenergie, die einer geringeren Ladungsdichte am Sauerstoffplatz mit der Deinterkalation in Verbindung gebracht werden kann. Diese Absorptionsbeiträge können als Hybridisierung zwischen einem O2p-Lochzustand und dem 3d-Orbital des Kobalts gedeutet werden („O2p-Lochband“). Die Ladungskompensation erfolgt nun nicht mehr nur durch die Oxidation der Kobaltionen, sondern auch durch die Verringerung der Elektronendichte an den Sauerstoffionen. Komponente  $A_0$  stellt hierbei die unbesetzten Zustände des Valenzbandes dar. Wie bereits bei der Diskussion der O K-Nahkantenstruktur in Abhängigkeit der Präparationsparameter erwähnt wurde, können auch Multiplett-Effekte durch hybridisierte Co3d-Zustände einen Betrag liefern, insbesondere zu Komponente  $A_3$  (durch  $B_3$ ). Der Beitrag durch Multiplett-Effekte kann jeweils anhand des Vergleichs der relativen Intensitäten von  $A_1/A_3$  mit den Co L-Komponenten  $B_1/B_3$  abgeschätzt werden.

Zusätzlich zu diesen Effekten wird die Aufspaltung der Komponente  $A_2$  in  $A'_2$  und



**Abbildung 12.20:** Die zweite Ableitung der Co L- und O K-Nahkantenstruktur eignet sich zur Identifizierung der spektralen Komponenten. Während an der Co L-Kante im Wesentlichen Intensitätsvariationen der Co-Komponenten B<sub>1</sub> – B<sub>5</sub> zu erkennen sind, tritt an der O K-Kante bei tiefer Deinterkalation (pol. 4.3 V;  $x \approx 0$ ) scheinbar eine Aufspaltung der A<sub>2</sub>-Hauptkomponente auf. Dies kann auf eine Rehybridisierung der Co–O-Bindung hindeuten.

A<sub>2</sub>'' beobachtet. In der Literatur werden irreversible strukturelle Übergänge diskutiert, die auftreten, sobald große Mengen Lithium aus der Struktur entfernt werden (Abschnitt 3.3.1 auf Seite 27). Die in den O K-Spektren sichtbare Aufspaltung der Komponenten ist daher aller Wahrscheinlichkeit nach auf eine Rehybridisierung der Orbitale in verzerrter oktaedrischer CoO<sub>6</sub>-Umgebung zurückzuführen.

Interessant ist nun, dass bei dem Versuch der Reinterkalation zwar das Lochband A<sub>1</sub> an Intensität verliert, aber die neuen Emissionsstrukturen A<sub>2</sub>' und A<sub>2</sub>'' erhalten bleiben. Mit der einsetzenden Beteiligung der Sauerstoffzustände scheint sich das Material irreversibel zu verändern, was dazu führt, dass nur eine sehr geringe Menge Lithium wieder in das Gitter eingelagert werden kann ( $x \leq 0.16$ ).

### Auswirkungen der Interkalation auf die O K- und Co L-Kante

Unabhängig vom eigentlichen Mechanismus zeigen die Messungen, dass bei tiefer Deinterkalation sowohl Kobalt- als auch Sauerstoffionen an der Ladungskompensation beteiligt sind. Die Ladungskompensation der Lithiumionen erfolgt zunächst über die Oxidation von Kobaltionen ( $\text{Co}^{3+} \rightarrow \text{Co}^{4+}$ -Ionen). An den Co  $\text{L}_{\text{II,III}}$ -Kanten kommt es dabei im Wesentlichen zu einer Verschiebung der relativen Intensitäten der Komponenten ( $\text{B}_1\text{--}\text{B}_5$ ). Während das Kobaltsignal eine kontinuierliche Änderungen über den gesamten Bereich der Interkalationsreaktion aufweist, tritt an der Sauerstoffkante eine sprunghafte Änderung bei einem Lithiumgehalt  $x < 0.2$  in  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  auf. Die Oxidation der Sauerstoffs bei tiefer Deinterkalation ist erkennbar anhand des merklichen Anstiegs der Struktur  $\text{A}_1$ , die auf Seiten niedriger Energien liegt und damit die Oxidation der Sauerstoffionen suggeriert bzw. die Bildung eines O2p-Lochbandes durch den Ladungstransfer. Hinzu kommt die Aufspaltung der scharfen O2p-Co3d-Komponente  $\text{A}_2$  in mehrere Komponenten auf ( $\text{A}'_2$  und  $\text{A}''_2$ ). Dies wiederum legt zumindest für die tiefe Deinterkalation einen anderen Mechanismus für die Ladungskompensation nahe, der aber auch die irreversible Zersetzung von  $\text{LiCoO}_2$  bedeuten kann. Unter Umständen bilden sich auf Grund einer Rehybridisierung irreversible Phasen, die die vollständige Wiedereinlagerung der Lithiumionen verhindern. In diesem Fall kann von einem „*Blocking Layer*“ an der Oberfläche der Kathode ausgegangen werden, der letztendlich zur Degradation des Materials führt (siehe auch Abschnitt 9.2.1 auf Seite 127).

#### 12.6.2 SXPS-Analyse der Interkalationsreaktion von $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$

##### Lithiumgehalt

Wie bereits in Abschnitt 12.3.3 diskutiert, wurde der Lithiumgehalt in der hergestellten  $\text{LiCoO}_2$ -Schicht und den anschließenden Deinterkalationsschritten aus den SXPS-Daten ermittelt. Für die Bestimmung des Lithiumgehaltes wurde das Verhältnis der integralen Intensität der benachbarten  $\text{Li1s-}$  ( $E_b = 54.0 \text{ eV}$ ) und  $\text{Co3p-}$ Emission ( $E_b = 60.3 \text{ eV}$ ) herangezogen (Abbildung 12.21). Bei einer verwendeten Anregungsenergie von 175 eV liegt nach den Berechnungen von Yeh und Lindau ein Verhältnis der  $\text{Li1s-}$  und  $\text{Co3p-}$ Wirkungsquerschnitte von 1:0.7 vor [179]. Durch den geringen Unterschied der kinetischen Energie der Photoelektronen beider

**Tabelle 12.5:** Aus SXPS-Messungen bestimmter Lithiumgehalt in elektrochemisch behandelten  $\text{LiCoO}_2$ -Schichten (550 °C, Ar:O<sub>2</sub>:1:1).

Behandlung	$E_{we}$	x
<i>as is</i>	OCV 2.6 V	1.04
<i>deint. 1</i>	pol. 3.9 V	0.21
<i>deint. 2</i>	pol. 4.3 V	0.01
<i>reint. 1</i>	pol. 3.0 V	$\leq 0.16^*$

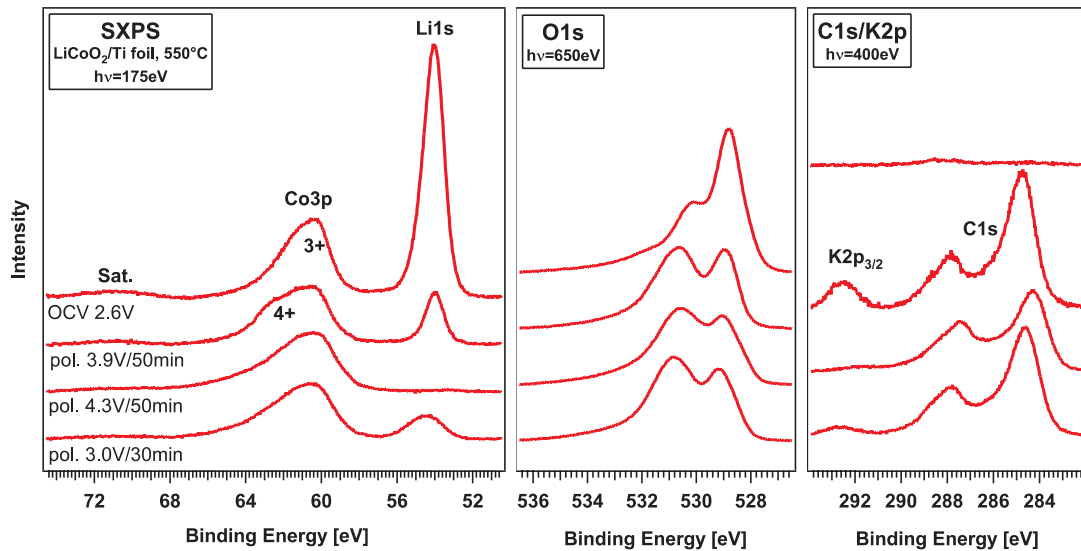
Niveaus kann der Einfluss der Transmissionsfunktion des Spektrometers in guter Näherung vernachlässigt werden. Der relative Lithiumgehalt, der über den Zusammenhang  $x = \frac{I_{\text{Li1s}} \cdot 0.7}{I_{\text{Co3p}}}$  bestimmt wurde, liegt für die gesputterte Schicht bei 1.04 (siehe Tabelle 12.6.2). Die Genauigkeit dieser Bestimmung liegt bei etwa 10–20% (Abschnitt 6.2.1).

### Li1s-Rumpfniveau

Wie aus den Li1s-Spektren hervorgeht, konnte durch die elektrochemische Präparation Lithium vollständig aus den oberflächennahen Bereich entfernt werden (Abbildung 12.21, Tabelle 12.6.2). Informationen über das Volumenmaterial sind mit der SXPS nicht zugänglich. Die darauf folgende Wiedereinlagerung war jedoch nur bedingt möglich.

Bei der Auslagerung bestand die Li1s-Emission im Wesentlichen aus einer Komponente. Der asymmetrische Ausläufer zu höheren Bindungsenergien zusammen mit Informationen aus den C1s- und O1s-Niveaus weist auf geringe Verunreinigungen durch Li-C-O-Verbindungen hin. Der Anteil am Gesamtsignal ist jedoch gering. Die Lithiumionen scheinen teilweise bereits an der Oberfläche zu reagieren und verhindern so die Interkalation. Diese Aussage wird auch durch die ausgeprägte Schulterkomponente in der O1s-Emission unterstützt (s.u.).

Bei der Reinterkalation tritt diese Komponente jedoch verstärkt auf und besitzt eine mit der eigentlichen  $\text{LiCoO}_2$ -Komponente vergleichbare Intensität. Diese Beobachtung unterstützt die Annahme eines „*Blocking Layers*“ an der Kathodenoberfläche. Die in Tabelle 12.6.2 aufgeführte Li1s-Menge ist daher mit (\*) gekennzeichnet. Berücksichtigt man diese zweite Komponente sowie die Abschwächung der Intensität durch Oberflächenphasen, so ist anzunehmen, dass der tatsächlich reinterkalierte Lithiummenge in der Schicht etwas geringer ist (ca.  $x = 0.1$ ).



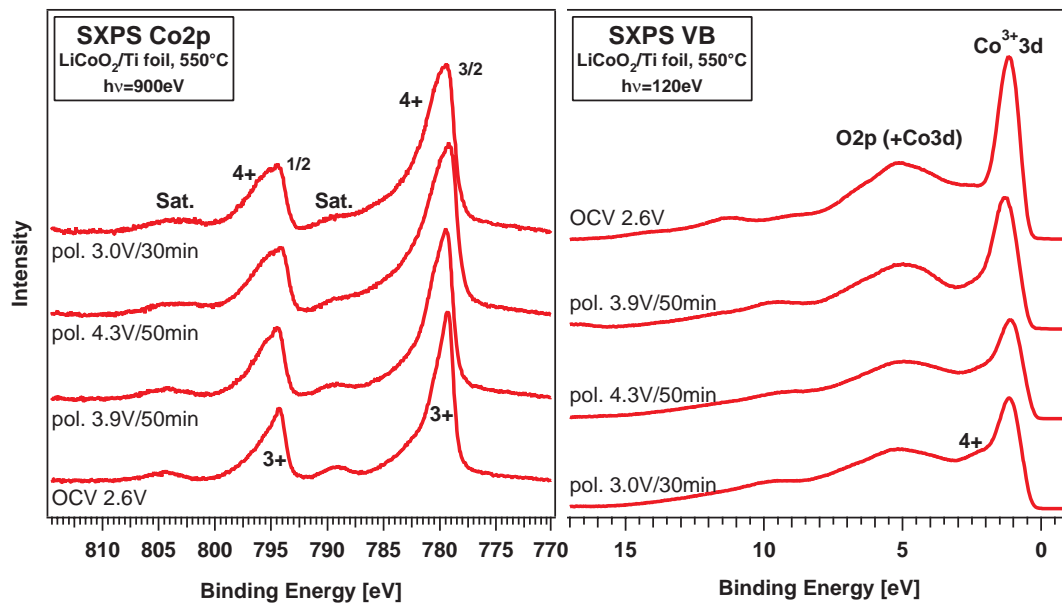
**Abbildung 12.21:** SXPS Li1s, O1s und C1s elektrochemische De- und Reinterkalation.

### C1s-Rumpfniveau

Das C1s-Niveau zeigt eine dominierende Emission bei 284 eV die durch Kohlenwasserstoffverbindungen hervorgerufen wird. Die Emission bei 288 eV ist charakteristisch für Li-C-O-Verbindungen, allerdings handelt es sich hier nicht um Carbonate, da diese erst bei höheren Energien auftreten (290 eV). Eine Zuordnung dieser Beiträge ist [178] oder Abschnitt 10.0.2 zu entnehmen.

Diese Verunreinigungen entstehen durch den Kontakt mit dem  $\text{LiClO}_4/\text{PC}$ -Elektrolyten bzw. sind eine Folge der relativ hohen Spannungen, die bei der Deinterkalation angelegt werden. Denkbar ist, dass sie Teil einer SEI-Schicht sind („*Solid-Elektrolyte-Interphase*“), die sich während der Interkalationsreaktion auf der Kathode bildet. Eine wesentlich schwächere Bildung dieser Li-C-O-Phasen für das Kathodenmaterial  $\text{V}_2\text{O}_5$ , das bei niedrigeren Spannungen zyklisiert wird (2.5–3.4 V), unterstützt diese Annahme.

Zudem sind in diesem Bereich geringe Kontaminationen durch adsorbierte Kaliumionen sichtbar, die aus der verwendeten Glaszelle (Abschnitt 7.2.3) stammen und über den Elektrolyten auf die Probe gelangt sind.



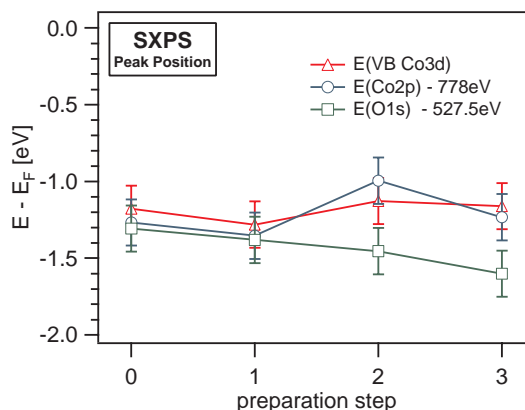
**Abbildung 12.22:** XPS VB und Co2p elektrochemische De- und Reinterkalation. Die Entfaltung dieser Spektren ist in Abbildung 12.24 auf Seite 255 gegeben.

### Co2p- und Valenzbandemissionen

Das Co2p-Rumpfniveau und der Valenzbandbereich sind in Abbildung 12.22 enthalten bzw. mit einer Anpassung der einzelnen Komponenten in Abbildung 12.24. Ebenso wie in den zugehörigen XANES-Daten ist in diesen Bereichen bei der Deinterkalation eine Änderung der spektralen Intensität einzelner Komponenten zu beobachten. Anhand der Co3d-Hauptemission A des Valenzbandes wird deutlich, dass aus diesem Niveau Elektronen entfernt werden. Wie der Anpassung der Valenzbandemissionen in Abbildung 12.24 entnommen werden kann, nimmt die Intensität dieser Emission ab ( $E_b(A) \approx 1.1 \text{ eV}$ ), die die Besetzung dieses Niveaus widerspiegelt. Gleichzeitig nimmt der Anteil der  $\text{Co}^{4+}$ -Ionen, die Emission B ( $E_b(B) \approx 2.2 \text{ eV}$ ) zugeordnet wurden, zu.

Anzumerken ist, dass Emission B allerdings auch mit der Oxidation von Sauerstoffionen in Verbindung gebracht werden kann. Diese Emission befindet sich zwischen der Co3d-Hauptemission A und dem breiten Sauerstoffband C–E bei 3–8 eV und in ResPes-Messungen wurde ein vergleichbarer Anteil an Co3d- und O2p-Charakter festgestellt (Abschnitt 11.1.3).





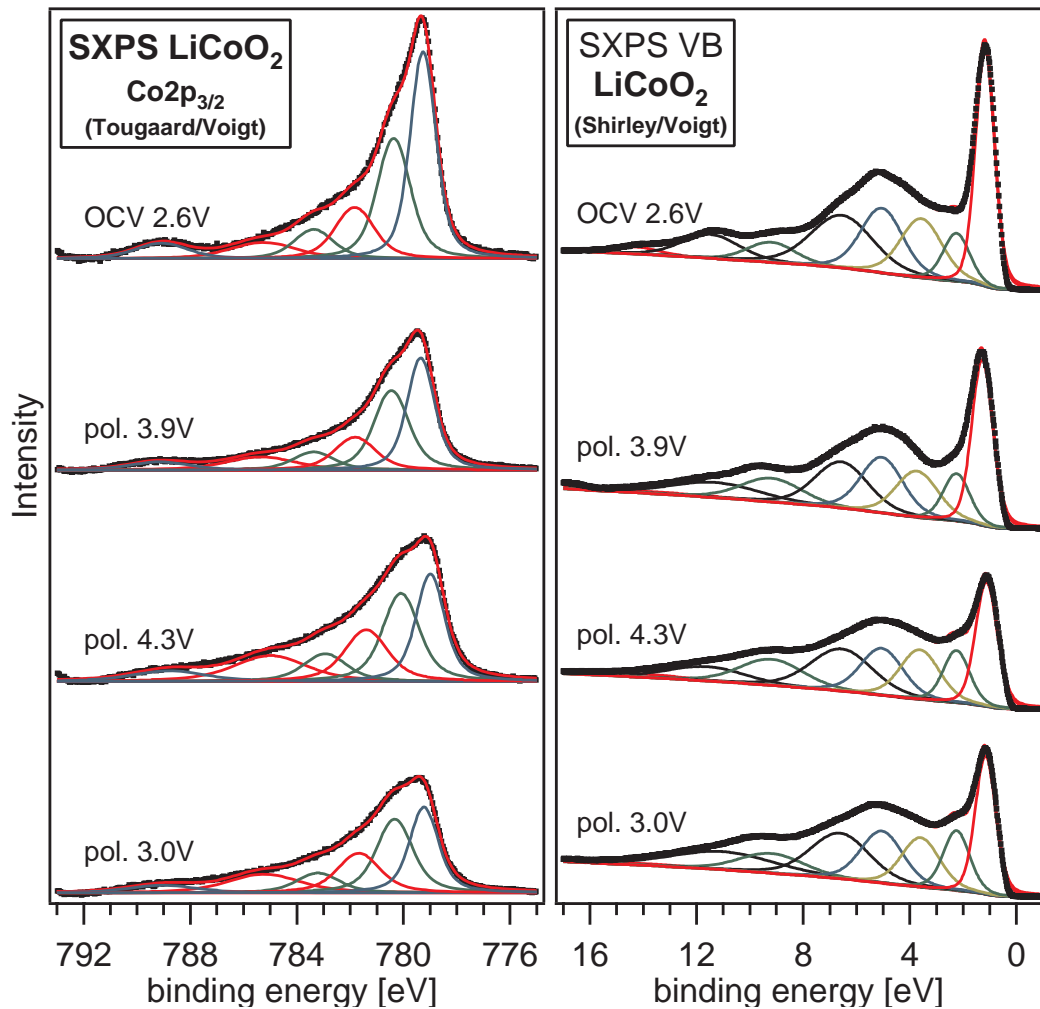
**Abbildung 12.23:** Lage der Co2p- und Co3d-Emissionen von  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  relativ zum Fermi-Niveau  $E_F$  bei der elektrochemischen Präparation. Die Differenz zwischen unbehandelter Schicht (Probe 0,  $x=1$ ) und vollständiger Deinterkalation (Probe 2,  $x=0$ ) beträgt etwa -200 meV für Co- und +200 meV für O-Komponenten.

Ein entsprechendes Verhalten ist der Anpassung des  $\text{Co2p}_{3/2}$ -Niveaus ab zuleiten. Auch hier wächst offensichtlich der  $\text{Co}^{4+}$ -Anteil ( $E_b \approx 780.1\text{eV}$ ) auf Kosten der  $\text{Co}^{3+}$ -Komponente an ( $E_b \approx 779.0\text{eV}$ ). Die Zuordnung der weiteren Komponenten von Valenzband und Co2p-Niveau wird in Kapitel 10.1 ausführlich erläutert. Die mit der Auslagerung der positiven Lithiumionen verknüpfte Entfernung von Elektronen besitzt ebenfalls einen Einfluss auf die Lage des Fermi-Niveaus  $E_F$  des Materials. Wie in Abbildung 12.23 gezeigt, rückt das Fermi-Niveau in Richtung Valenzbandmaximum. Die absolute Änderung zwischen der abgeschiedenen Schicht und vollständiger Deinterkalation ist vergleichsweise gering und liegt im Bereich von 200 meV.

Auch hier wird deutlich, dass die Ladungskompensation ein lokalisiertes Phänomen ist und eindeutig durch die Oxidation der Kobaltionen erfolgt. Ein Beitrag der Sauerstoffionen, wie in der XAS-Analyse beobachtet, ist sicherlich nicht auszuschließen.

### O1s-Rumpfniveau

Das O1s-Rumpfniveau ist in Abbildung 12.21 enthalten. Beobachtet werden kann im O1s-Niveau dennoch eine Verschiebung der Bindungsenergie der Hauptkomponente zu höheren Werten, also entgegengesetzt zum beobachteten Trend der übrigen



**Abbildung 12.24:** Veranschaulichung der Valenzband- und  $\text{Co2p}_{3/2}$ -Komponenten. Deutlich erkennbar ist der Zuwachs der  $\text{Co}^{4+}$ -Komponente (bzw. OL-) bei  $\Delta E_b = 1.1 \text{ eV}$  relativ zur  $\text{Co}^{3+}$ -Hauptemission mit fortschreitender Deinterkalation der Probe. Die Anregung der Valenzbandemissionen erfolgte mit 120 eV, die des  $\text{Co2p}$ -Niveaus mit 900 eV. Die Verschiebung des Fermi-Niveaus wurde in dieser Darstellung kompensiert.

Emissionen. Diese chemische Verschiebung des  $\text{O1s}$ -Rumpfniveaus mit der Änderung der Ladungsverteilung führt zu einer Verschiebung der Strukturen zu höheren Energien (Oxidation), auf Grund der erhöhten effektiven Kernladung (schwächere Abschirmung) die auf die  $1s$ -Elektronen wirkt. Der Verlauf der energetischen Lage ist in Abbildung 12.23 dargestellt und beträgt etwa  $+150 \text{ meV}$ . Auffällig ist hier, dass im Gegensatz zu den Kobaltkomponenten bei der Reinterkalation die Richtung der Verschiebung nicht umgekehrt wird.

Die  $\text{O}1\text{s}$ -Emission besitzt auf Grund vorliegender  $\text{Li-O-C}$ -Fremdphasen eine Reihe von zusätzlichen Komponenten, die sich in einer ausgeprägten Schulteremission äußern und bereits eingehend in Kapitel 10.0.2 diskutiert wurden. Zusammen mit der hohen Oberflächenempfindlichkeit der SXPS-Messungen wird die Auswertung dieses komplexen Bereichs erschwert, da die Informationen die aus  $\text{LiCoO}_2$  mit denen der Adsorbate überlagern.

Das in der  $\text{O K}$ -Nahkantenstruktur beobachtete Defektband ( $A_1$ ) müsste prinzipiell auch im  $\text{O}1\text{s}$ -Rumpfniveau auftreten. Jedoch kann aus den genannten Gründen anhand der SXPS-Daten keine Aussage getroffen werden. Hinweise auf ein  $\text{O}1\text{s}$ -Defektband liefern aber verunreinigungsfreie  $\text{LiCoO}_2$ -Präparationen, die in Kapitel 10.1.3 diskutiert wurden.

In den  $\text{O K-XAS}$ -Messungen tritt das potentielle Defektband deutlicher hervor als in den korrespondierenden  $\text{O}1\text{s}$ -Rumpfniveaus, da eine höhere Empfindlichkeit gegenüber dem Volumenmaterial besteht (Abschnitt 12.4.5).

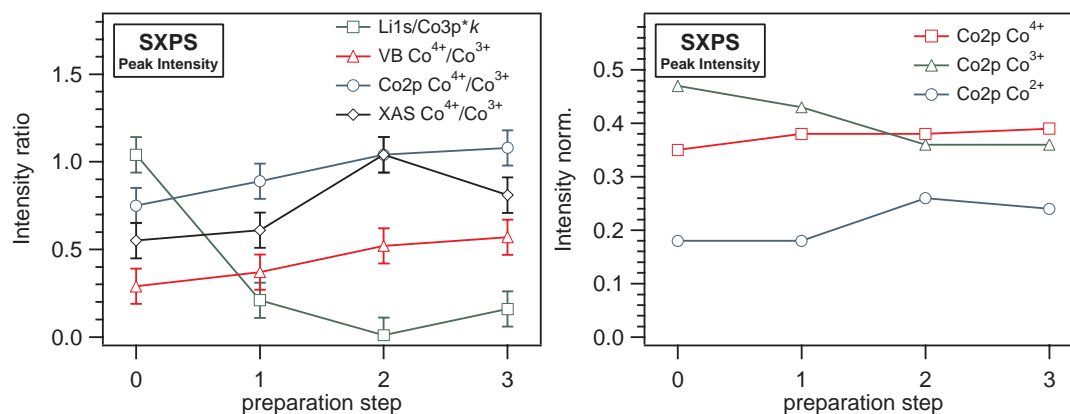
Zusammenfassend ist an dieser Emission die Oxidation des Sauerstoffs abzulesen sowie das Auftreten von Fremdphasen. Die diskutierte gegenläufige Verschiebung der Bindungsenergie zeigt, dass auch die Sauerstoffliganden an der Ladungskompensation teilnehmen.

### **Zusammenfassung: Auswirkungen der Interkalationsreaktion**

Die Analyse dieser Daten zeigt, dass das einfache Bild der Ladungskompensation, d.h. die Oxidation von Kobaltionen, nicht ausreicht, um die ablaufenden Prozesse zu beschreiben. Dies wird bei der Betrachtung der Entwicklung einzelner Komponenten der Anpassungen von XA- und SXP-Spektren deutlich.

In Abbildung 12.25 sind die relativen Beiträge dargestellt. Das linke Schaubild zeigt den Lithiumgehalt ( $\text{Li}1\text{s}/\text{Co}3\text{p}^*k$ , vergleiche mit Tabelle 12.6.2) sowie das Verhältnis aus  $\text{Co}^{4+}$  zu  $\text{Co}^{3+}$ -Anteil für die aufeinander folgenden Schritte der elektrochemischen Präparation. Ein klarer Zusammenhang besteht zwischen abnehmenden Lithiumgehalt und dem Anstieg des Beitrags durch  $\text{Co}^{4+}$ -Ionen in den XAS-Messungen der  $\text{Co L}$ -Kante. Beide Signale zeigen einen entgegengesetzten Verlauf, der sich auch mit der Reinterkalation (Schritt 3) umkehrt.

Dagegen zeigen die SXPS-Messungen zwar bei der Deinterkalation einen zu den XAS-Signal vergleichbare Tendenz, jedoch führt der Reinterkalationsschritt hier scheinbar nicht zum Rückgang des  $\text{Co}^{4+}$ -Signals. Dieses Verhalten begründet sich



**Abbildung 12.25:** Analyse der relativen Beiträge der einzelnen Komponenten der XAS- und SXPS-Daten. Mit der Auslagerung der Lithiumionen ist ein ansteigender  $\text{Co}^{4+}$ -Anteil aus den VB- und Co2p-SXPS- sowie den Co L-XAS-Daten abzuleiten. Zudem scheint sich das Verhältnis zwischen  $\text{Co}^{2+}$ -,  $\text{Co}^{3+}$ - und  $\text{Co}^{4+}$ -Ionen zu verschieben (Co2p-Niveau).

jedoch vermutlich in der höheren Oberflächenempfindlichkeit der SXPS-Messungen (siehe Abschnitt 12.4.5) und der Bildung von Oberflächenphasen. Für das Co2p-Niveau sind die spektralen Komponenten der  $\text{Co}^{3+}$ -,  $\text{Co}^{4+}$ - und  $\text{Co}^{2+}$ -Ionen in Abbildung 12.25 (rechts) dargestellt. Die Anteile wurden jeweils auf die Gesamtintensität dieser Komponenten normiert. Anhand dieser Entwicklung ist absehbar, dass bei der vollständigen Deinterkalation (Schritt 2) mit dem Anstieg der  $\text{Co}^{4+}$ -Intensität auch der  $\text{Co}^{2+}$ -Anteil auf Kosten von  $\text{Co}^{3+}$ -Signal an der Oberfläche zunimmt. Hieraus lässt sich ableiten, dass zumindest an der Oberfläche die Deinterkalation ebenfalls mit der Bildung von  $\text{Co}^{2+}$  verbunden ist. Dies kann bedeuten, dass sich im Material zunehmend Defektionen bilden (z.B. Kationenunordnung:  $\text{Co}^{2+}$  auf Lithiumplätzen) oder die Zersetzung von  $\text{LiCoO}_2$  zu  $\text{Co}_3\text{O}_4$  erfolgt (siehe Abschnitt 5.4).



## 13 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurde das 4V-Kathodenmaterial  $\text{LiCoO}_2$  hinsichtlich materialspezifischer Aspekte analysiert, die relevant für die Anwendung in Lithiumionenbatterien sind und darüberhinaus Bedeutung für die zukünftige Weiterentwicklung von Kathodenmaterialien besitzen. Die durchgeführten Untersuchungen konzentrierten sich zunächst auf den Aufbau und die Optimierung der Dünnschichtabscheidung dieses Systems. Im Verlauf dieser Arbeiten erfolgte eine eingehende Untersuchung der strukturellen, chemischen und elektrochemischen Materialeigenschaften der erhaltenen  $\text{LiCoO}_2$ -Schichten in Abhängigkeit der Prozessparameter. Dabei wurden nicht nur Eigenschaften des Volumenmaterials berücksichtigt, sondern insbesondere auch die Oberflächen- bzw. Grenzflächeneigenschaften untersucht, die ebenfalls Bedeutung für die Funktionsweise der Batterie besitzen.

Die angewandte Methodik umfasst strukturelle Analysen (Röntgendiffraktometrie und Raman-Spektroskopie), die Untersuchung der Schichtmorphologie (HRSEM) und ferner die elektrochemische Charakterisierung im Batteriebetrieb. Wichtige Informationen über die chemischen Eigenschaften und insbesondere die elektronische Struktur des Kathodenmaterials lieferten detaillierte Untersuchungen mittels der Photoelektronenspektroskopie (XPS, UPS) und verwandter Methoden (XAS, resonante PES). Diese umfassende Charakterisierung des Materials als Funktion der Depositionsparameter erlaubte weiterführende Studien der reversiblen und irreversiblen Änderungen der Materialeigenschaften als Folge der kontrovers diskutierten Ladungskompensation bei der Interkalationsreaktion. Von entscheidender Bedeutung für ein fundiertes mechanistisches Verständnis - Voraussetzung für die gezielte Weiterentwicklung von Kathodenmaterialien - ist hierbei die Aufklärung der auftretenden Veränderungen der elektronischen Struktur im Batteriebetrieb und deren Auswirkungen auf die elektrochemischen Eigenschaften.

### 13.1 Präparation der Dünnschichtproben und Analyse der grundlegenden physikalischen Eigenschaften

Die eigentliche  $\text{LiCoO}_2$ -Abscheidung musste für die reproduzierbare Präparation der gewünschten HT-Modifikation und auf Vermeidung von Fremdphasen optimiert werden. Im Zuge dieser Experimente wurden die wichtigsten Präparationsparameter systematisch variiert. Den größten Einfluss auf die Schichteigenschaften besaß die Temperatur des Substrates und die Zusammensetzung des Prozessgases, genauer gesagt der „effektive“ Sauerstoffpartialdruck, der sich in erster Linie durch das  $p(\text{O}_2)/T$ -Verhältnis einstellt. Ferner spielte die Rate der Abscheidung eine Rolle, die sowohl durch die Sputterleistung als auch den Abstand zwischen Substrat und Quelle eingestellt wurde, aber auch durch das  $\text{Ar}/\text{O}_2$ -Verhältnis und den Absolutdruck bestimmt wird.

#### 13.1.1 Analyse der Oberflächenchemie

Die Charakterisierung der elektronischen und chemischen Eigenschaften erfolgte direkt im Anschluss an die Abscheidung mit XPS und UPS (Kapitel 10). Diese oberflächenempfindliche *in-situ* Analyse erlaubte die Optimierung der Abscheidebedingungen für das Kathodenmaterial im Hinblick auf die Oberflächenstöchiometrie und Phasenreinheit unter definierten Bedingungen und diente auf diese Weise zur Prozesskontrolle. Es konnten verschiedene Fremdphasen identifiziert werden, die eine eindeutige Interpretation der elektronischen Struktur verhindern, sofern diese nicht berücksichtigt werden. Die detaillierte Analyse der charakteristischen Valenzbandemissionen ist dabei von besonderer Bedeutung.

Zur Optimierung der Abscheidung wurden die zur Verfügung stehenden Einflussparameter variiert. Die spektroskopierten  $\text{Li}1s$ -,  $\text{C}1s$ -,  $\text{O}1s$ - und  $\text{Co}2p$ -Rumpfniveaumissionen zeigten vorrangig systematische Variationen der Emissionsstrukturen als Funktion der Substrattemperatur, konnten aber darüberhinaus auch durch den Sauerstoffpartialdruck beeinflusst werden.

Für niedrige Präparationstemperaturen unterhalb von  $400^\circ\text{C}$  konnten Kontaminationen durch Li-C-O-Verbindungen nachgewiesen werden, die als zusätzliche Komponenten in den  $\text{Li}1s$ - und  $\text{O}1s$ -Niveaus erscheinen ( $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{Li}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ). Mit dem Auftreten dieser Phasen kommt es zu Abweichungen von der Soll-Stöchiometrie von  $\text{LiCoO}_2$ . Die Auftragung der mittels XPS ermittelten Stöchiometrie der Schichten

ließ bemerkenswerterweise ein konstantes Li/O-Verhältnis erkennen, das sich relativ zum Co-Gehalt kontinuierlich verschob. Dies hatte insbesondere Auswirkungen auf die komplexe Emissionsstruktur des Co2p-Rumpfniveaus, die aus verschiedenen Einzelkomponenten und durch Abschirmungseffekte hervorgerufene Satellitenemissionen besteht. Die Änderung der relativen Intensitäten der Einzelkomponenten wurde mit der Bildung von Defekten im Material interpretiert, die zu Abweichungen in der nominellen Oxidationsstufe von +III der Kobaltionen führen (siehe Abbildung 10.19 auf Seite 175).

Anhand dieser Effekte lässt sich ableiten, dass das System das Verhalten einer festen Lösung (*solid-solution*) aus  $\text{Li}_2\text{O}_2$  und  $\text{CoO}$  besitzt, in dem Li- bzw. O-Defekte durch die Bildung von  $\text{Co}^{2+}$ - und  $\text{Co}^{4+}$ - neben  $\text{Co}^{3+}$ -Ionen kompensiert werden. Für die  $\text{Co}^{2+}$ -Spezies wurde auf Grund der relativen Bindungsenergie eine tetraedrische Sauerstoffkoordination angenommen. Diese experimentellen Ergebnisse stehen scheinbar im Widerspruch zur bisherigen Annahme, dass in  $\text{LiCoO}_2$  ausschließlich  $\text{Co}^{3+}$ -Ionen in *low-spin*-Konfiguration vorliegen. Jedoch kann diese Diskrepanz dadurch erklärt werden, dass dieses Verhalten mit PES-Methoden lediglich an der Oberfläche beobachtet wurde und dort durch hohe Defektdichten hervorgerufen wird. Allerdings reagiert auch das Volumenmaterial der Schichten in den elektrochemischen Messungen eher wie eine feste Lösung und zeigt weniger ein zweiphasiges Verhalten bei der Deinterkalation (siehe Abschnitt 13.1.4). Dies verdeutlicht wiederum, dass die Defektkonzentration einen entscheidenden Einfluss auf das elektrochemische Verhalten ausübt. Aus den bereits diskutierten Experimenten ging hervor, dass die Defektkonzentration im Wesentlichen durch das Verhältnis aus Sauerstoffpartialdruck und Substrattemperatur bestimmt wird, aber zusätzlich auch von an der Oberfläche auftretenden Fremdphasen beeinflusst werden kann. Für optimierte Abscheidebedingungen ( $T=550^\circ\text{C}$  und 50% Ar/50%  $\text{O}_2$ ) wurden stöchiometrische und verunreinigungsfreie  $\text{LiCoO}_2$ -Schichten der geordneten Hochtemperaturmodifikation erhalten.

Die Analyse der Spektren zeigte ferner, dass eine weitere Erhöhung der Temperaturen ( $>550^\circ\text{C}$ ) zu einer Reduktion des Materials führt - erkennbar an der Verschiebung von  $E_F$  in Richtung Leitungsband -, die auch die Zersetzung von  $\text{LiCoO}_2$  unter Bildung von  $\text{CoO}$ - bzw.  $\text{Co}_3\text{O}_4$ -Fremdphasen zur Folge haben kann. Diese Reaktion wurde primär anhand der modifizierten Oberflächenstöchiometrie und den Änderungen in der Co2p-Emissionsstruktur sowie des Valenzbandbereichs abgelei-



tet. Darüberhinaus konnte dies ebenfalls eindeutig mit Raman-Spektroskopie und XRD nachgewiesen werden.

### 13.1.2 Strukturelle Eigenschaften

Die Untersuchung der strukturellen Eigenschaften der Dünnschichtpräparationen und deren Entwicklung abhängig von den Depositionsbedingungen gewährleistete zusammen mit der chemischen Analyse mit XPS die Präparation definierter Proben als Ausgangspunkt für weitere Experimente.

Die Untersuchung mittels XRD abhängig von der Substrattemperatur und der Zusammensetzung des Prozessgases während der Abscheidung ergab, dass die  $\text{LiCoO}_2$ -Schichten oberhalb von  $400^\circ\text{C}$  sowohl mit einer deutlichen  $(00l)$ -Vorzugsorientierung (Kapitel 8.1), als auch in der vorteilhaften HT-Modifikation aufwachsen. Kristallines Material wurde bereits bei  $300^\circ\text{C}$  beobachtet, jedoch lagen hier offenbar noch LT- und HT-Modifikation nebeneinander vor. Die Kristallisation wurde vor allem durch die Substrattemperatur beeinflusst, allerdings konnte auch ein Einfluss der Zusammensetzung des Prozessgases festgestellt werden.

Zwar konnten über die XRD-Analyse des Volumenmaterials wichtige Informationen über die Entwicklung der strukturellen Schichteigenschaften in Abhängigkeit von den Präparationsbedingungen erhalten werden, jedoch wurde eine eindeutige Charakterisierung der dünnen Schichten durch deren ausgeprägte Vorzugsorientierung erschwert. Infolgedessen wurde ergänzend zu den XRD-Untersuchungen die lokale Struktur mittels Raman-Spektroskopie analysiert.

Im Unterschied zu den XRD-Messungen konnten mit der Raman-Spektroskopie schon ab  $100^\circ\text{C}$  kristalline Bereiche beobachtet werden. In Abhängigkeit der Substrattemperatur ließen die Schwingungsspektren überdies einen S-Kurvenverlauf der Bandenpositionen erkennen (siehe Abbildung 8.9 auf Seite 112). Derartige Frequenzverschiebungen können durch geänderte Bindungsabstände und-/oder Koordinationen hervorgerufen werden. Interpretiert wurde diese Entwicklung als Übergang der LT- in die HT-Modifikation von  $\text{LiCoO}_2$ , der bereits im Temperaturbereich zwischen  $300$  und  $400^\circ\text{C}$  stattfindet<sup>1</sup> und sich im Raman-Signal durch eine abrupte Verschiebung der  $A_{1g}$ - und  $E_g$ -Banden um etwa  $10\text{--}12\text{ cm}^{-1}$  zu höheren Wellenzahlen äußert.

---

<sup>1</sup>In der Literatur wird die Mindesttemperatur für die Pulversynthese von HT- $\text{LiCoO}_2$ -Volumenmaterial mit  $>600^\circ\text{C}$  angegeben (Kapitel 3.1).

Wie bereits erwähnt, wurde für hohe Temperaturen im Bereich von 600 °C bei der Dünnschichtpräparation anhand der Raman-Spektren - wiederum konsistent mit den XRD-Messungen - die Bildung der Verunreinigungsphase  $\text{Co}_3\text{O}_4$  beobachtet, die mit einer leichten Verschiebung der Bandenpositionen zu niedrigeren Wellenzahlen verbunden ist. Anhand von Raman-Tiefenprofilen konnte gezeigt werden, dass diese Phase dann in hauptsächlicher an der Oberfläche der Schichten vorliegt. Die Abhängigkeit des relativen Anteils der  $\text{Co}_3\text{O}_4$ -Bandenintensität vom Sauerstoffpartialdruck gab Aufschluss darüber, dass das Auftreten dieser Phase durch die Bildung von Sauerstoffdefekten verursacht wird und durch Erhöhen des Sauerstoffpartialdrucks verhindert werden kann. Die Analysen der Schichtstöchiometrie und der Emissionsstrukturen mittels XPS bestätigen zudem diese Tendenz. Es hat sich insgesamt gezeigt, dass sich durch das  $p(\text{O}_2)/T$ -Verhältnis lassen sich somit reduktive oder oxidierende Bedingungen einstellen lassen, mit denen gezielt die Eigenschaften des oxidischen Materials modifiziert werden können.

### 13.1.3 Morphologie

Die Morphologie der HT- $\text{LiCoO}_2$ -Schichten wurde im Bereich von Substrattemperaturen von 400-600 °C, in dem nachweislich die HT-Modifikation vorliegt, für unterschiedliche Depositionsraten untersucht (Kapitel 9.1). Mittels hochaufgelöster Rasterelektronenmikroskopie konnte gezeigt werden, dass das Schichtwachstum gezielt beeinflusst werden kann. Für die Entwicklung der Kristallinität, der Korngrößenverteilung und der Porosität der Schichten konnte insbesondere ein Einfluss von Substrattemperatur und Abscheiderate festgestellt werden. Im Falle niedriger Abscheiderate und hoher Temperaturen wurden poröse Schichten mit großen Körnern beobachtet, hingegen traten bei hoher Rate und niedrigen Substrattemperaturen dichte, feinkristalline Schichten auf.

Anhand dieser Abhängigkeit der Schichtmorphologie von dem Verhältnis aus Temperatur und Abscheiderate konnte abgeleitet werden, dass vor allem kinetische Prozesse (Oberflächendiffusion) bei der Ausbildung der strukturellen Schichteigenschaften eine entscheidende Rolle spielen und sich die Morphologie durch diesen Effekt in gewissen Grenzen gezielt einstellen lässt.

#### 13.1.4 Elektrochemisches Verhalten

Die elektrochemischen Eigenschaften von  $\text{LiCoO}_2$  hängen davon ab, welche strukturelle Modifikation des Materials vorliegt (Grad der Ordnung) und kann darüber hinaus durch die Bildung von Fremdphasen negativ beeinflusst werden (Stöchiometrie).

Die elektrochemische Aktivität der  $\text{LiCoO}_2$ -Dünnschichtkathoden wurde anhand von potentiostatischen und galvanostatischen I/V-Messungen charakterisiert (Kapitel 9.2). Schichten, die oberhalb von  $400^\circ\text{C}$  hergestellt wurden, besitzen in den ersten Zyklen ein gutes, für die HT-Modifikation typisches elektrochemisches Verhalten und sind daher für die Untersuchung der elektronischen Struktur geeignet. Verglichen mit Literaturdaten weisen die Schichten bei den ersten Lade-/Entladezyklen eine hohe Spannung, eine geringe Polarisierung ( $V_{ox} = 3.92\text{ V}$ ,  $V_{red} = 3.88\text{ V}$ ) sowie eine gute Reversibilität der Auslagerung auf ( $I_{red}/V_{ox}$ ). Der kontinuierliche Verlauf der galvanostatischen Kurven zu Beginn der Deinterkalation und das Fehlen eines Spannungsplateaus war wiederum ein Hinweis darauf, dass die  $\text{LiCoO}_2$ -Dünnschichtkathoden eher das Verhalten einer festen Lösung besitzen, als die für das  $\text{LiCoO}_2$ -Pulvermaterial dokumentierte zweiphasige Umwandlung. Klar ersichtlich ist dies anhand der unterschiedlichen Verläufe in galvanostatischen Messungen an  $\text{LiCoO}_2$ -Pulver- und Dünnschichtkathoden (siehe Abbildung 9.7 auf Seite 127).

Nachfolgende Lade-/Entladezyklen ergeben für die Filme bereits eine schnelle Degradation in den I/V-Kennlinien, wobei aber die Kapazität der Schichten mit fortschreitender Zyklenanzahl noch relativ stabil blieb (siehe Abbildung 9.5 auf Seite 125). Die Ursachen für diese Veränderungen konnten im Rahmen dieser Arbeit nicht abschließend geklärt werden. Vermutlich kommt es mit der Volumenänderung während der Interkalationsreaktion zu irreversiblen Änderungen der Mikrostruktur, hervorgerufen durch texturinduzierte mechanische Spannungen in den Schichten (Zerfall der Körner, Kontaktverlust). Als weitere potentielle Ursache können die bei tiefer Deinterkalation ( $x < 0.2$ ) mit SXPS- und XAS-Messungen beobachteten irreversible Änderungen der elektronischen Struktur angeführt werden, die mit der einsetzenden Beteiligung von Sauerstoffzuständen bei der Ladungskompensation zusammenhängen. Die schnelle Degradation macht diese additivfreien Schichten wiederum attraktiv für die Untersuchung dieser Phänomene.

Leichte Abweichungen im elektrochemischen Verhalten der HT-Phase treten für Präparationen auf, die bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt wurden (400-

650 °C; Abbildung 9.6 auf Seite 126), was offensichtlich durch die mit verschiedenen Methoden beobachteten Unterschiede in der Zusammensetzung und/oder Kristallinität der Schichten hervorgerufen wird. Mit steigender Substrattemperatur steigen im Bereich bis 550 °C zunächst auch die erhaltene Spannung und Reversibilität. Für höhere Temperaturen >600 °C ist zwar ein weiterer geringer Anstieg der Spannung zu verzeichnen, allerdings nimmt die Reversibilität des Interkalationsprozesses deutlich ab. Die besten Eigenschaften wurden für Schichten erhalten, die bei 550 °C präpariert wurden (50% Ar, 50% O<sub>2</sub>; XPS: stöchiometrisch), da bei diesen Temperaturen noch kein merklicher Sauerstoffverlust auftritt, der zur Zersetzung und Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Bildung führen kann.

### 13.1.5 Eigenschaften der LiCoO<sub>2</sub>-Oberfläche

Mit Hilfe der eingesetzten Methodik konnten verschiedene oberflächenspezifische Effekte identifiziert werden, da die einzelnen Methoden einerseits über unterschiedliche Tiefenempfindlichkeiten verfügen und sich ferner in ihrer Empfindlichkeit gemeinsamer Messgrößen unterscheiden bzw. komplementäre Informationen liefern. Die extrem oberflächenempfindliche (S)XPS-Analyse (15–30 Å) zeigte deutlich das an der Oberfläche der Schichten Co<sup>4+</sup>- und Co<sup>2+</sup>-Defekte auftreten sowie lithiumhaltige Fremdphasen. Anhand der Bindungsenergien wurde gefolgert, dass letztere in tetraedrischer Sauerstoffkoordination vorliegen. Auch für stöchiometrisches Material war immer ein kleiner Anteil beider Defektspezies zu beobachten. Mit Hilfe der XAS, bei der Elektronen aus Tiefen von bis zu 100 Å detektiert werden, konnten vor allem Co<sup>3+</sup>- und Co<sup>4+</sup>-Ionen beobachtet werden. Die Bildung der Kobaltoxide konnte durch Raman-Tiefenprofile ebenfalls auf oberflächennahe Bereiche eingegrenzt werden. Hier stammen die Informationen aus einem Bereich von etwa 1 µm. Identische Ergebnisse lieferte die XRD-Analyse mit einer Informationstiefe von >1–3 µm. Zusammen mit dem in XPS- und EXFAS-Messungen beobachteten Sauerstoffverlust für reduzierende Bedingungen belegen diese Ergebnisse die Bildung von Li<sub>1-x</sub>CoO<sub>2-δ</sub> bis hin zu CoO bzw. Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> an der Oberfläche der LiCoO<sub>2</sub>-Schichten.

Die erhaltenen Ergebnisse verdeutlichen, dass sich die Eigenschaften der LiCoO<sub>2</sub>-Dünnschichtkathoden von denen der herkömmlichen Pulvermaterialien unterscheiden. Diese Abweichung kann auf den Einfluss der Oberfläche der Schichten zurückgeführt werden, der durch das Verhältnis zwischen Oberfläche zu Volumen der

Schichten bestimmt wird. Allgemein können die Körner einer  $\text{LiCoO}_2$ -Kathode als nicht homogen angesehen werden, vielmehr besitzen sie eine defektreiche Oberflächenschicht, deren Eigenschaften sich von denen des Volumens unterscheiden. Die Defektdichte wirkt sich letztendlich auf das elektrochemische Verhalten aus, das im Falle der dünnen Schichten dem einer festen Lösung entspricht.

## 13.2 Elektronische Struktur

Die Untersuchung der elektronischen Struktur von  $\text{LiCoO}_2$ -Kathodenschichten und deren Änderung stand in dieser Arbeit im Vordergrund. Eine zentrale Fragestellung umfasste die Untersuchung des Zusammenhangs zwischen Batterieperformanz und Änderungen in der elektronischen Struktur von  $\text{LiCoO}_2$  durch präparative Einflüsse und darüberhinaus infolge einer (irreversiblen) elektrochemischen Beanspruchung (Degradation). Die elektronischen Beiträge bei der Interkalationsreaktion lassen sich direkt mit Hilfe photoelektronenspektroskopischer Methoden untersuchen.

Im Batteriebetrieb ist die Ein- bzw. Auslagerung der Lithiumionen mit einem Transfer von Elektronen gekoppelt, die die im Gitter zurückbleibenden Ladungen kompensieren. Welche Zustände zu den verschiedenen Stadien dieser Reaktion beteiligt sind, ist nach wie vor noch nicht eindeutig geklärt, aber für ein tiefgehendes Verständnis der ablaufenden Mechanismen essentiell.

### 13.2.1 Analyse der besetzten Zustände

Eine detaillierte Analyse der elektronischen Struktur des Valenzbandbereichs von  $\text{LiCoO}_2$  erfolgte mit Hilfe resonanter SXPS-Messungen (ResPES; Kapitel 11). Die Resonanz von Co-Zuständen an der  $\text{Co}3p$ - $\text{Co}3d$ -Anregungsschwelle erlaubte reproduzierbar die Trennung von Beiträgen durch Zustände mit Kobalt- und Sauerstoffcharakter (bzw. Verunreinigungsphasen) im Valenzband. Diese Separation der resonanten Anteile, d.h. kobaltartiger Zustände, gelang über die Bildung von Differenzspektren, unter Berücksichtigung der theoretischen Photoionisationswirkungsquerschnitte und verschiedener experimenteller Parameter.

Der Vergleich der separierten Co-artigen Anteile ( $h\nu=62\text{eV}$ ) mit einem  $\text{Al K}\alpha$ -Spektrum des  $\text{LiCoO}_2$ -Valenzbandes ( $h\nu=1486.6\text{eV}$ ) in Abbildung 11.8 auf Seite 195 belegt die Gültigkeit des Vorgehens anhand der großen Ähnlichkeit der

Spektren, da im Falle des Al  $K\alpha$ -Spektrums der Beitrag sauerstoffartiger Zustände weitgehend vernachlässigt werden kann (geringer Photoionisationswirkungsquerschnitt). Mit Hilfe dieser Methode konnten auf diesem Wege direkt Änderungen in der partiellen Zustandsdichte, d.h. von Zuständen mit kobaltartigen Charakter oder dem Charakter der Sauerstoffliganden, verfolgt werden. Anhand von CIS-Messungen („constant initial state“; Abbildung 11.10 auf Seite 197) kann ferner der Charakter der Co-artigen Emissionen genauer untersucht werden. Abhängig von der Art der Resonanz, d.h. je nachdem ob eine resonante oder anti-resonante Interferenz vorliegt, kann auf die unterschiedliche Abschirmung der Zustände bzw. Relaxationseffekte geschlossen werden (Liganden-Metall-Ladungstransfer).

Die resonante Photoelektronenspektroskopie stellt daher eine essentielle Methode für die Charakterisierung der elektronischen Struktur von  $\text{LiMO}_2$ -Dünnschichtkathoden im Hinblick auf die mechanistische Interpretation der, mit der Auslagerung von Li-Ionen einhergehenden, Ladungskompensation dar. Diese Messungen erlauben es, den orbitalen Ursprung von Zuständen zu bestimmen, die an der Ladungskompensation während der Interkalation beteiligt sind.

### 13.2.2 Analyse der unbesetzten Zustände

Neben der Analyse der besetzten Valenzbandzustände (SXPS/ResPES) erfolgte eine Analyse der unbesetzten Leitungsbandzustände anhand der Co L, O K- und Li K-Nahkantenstruktur (XANES). Die temperaturabhängige Präparation der Schichten ließ graduelle Änderungen der O K- und Co L-Nahkantenstruktur erkennen. Da die komplexe Struktur der Kobaltabsorption durch Multiplett-Effekte bestimmt wird, wurden für die Interpretation der spektralen Änderungen Ligandenfeld-Rechnungen aus der Literatur herangezogen, in denen diese Effekte berücksichtigt worden sind. Über den Vergleich mit diesen Rechnungen konnten hauptsächlich spektrale Signaturen von  $\text{Co}^{3+}$ -Ionen sowie  $\text{Co}^{4+}$ -Ionen identifiziert werden. Der Beitrag der  $\text{Co}^{4+}$ -Spezies steigt bei erhöhter Unordnung des Systems und Abweichungen von der Soll-Stöchiometrie, die bei niedrigen Depositionstemperaturen  $<300^\circ\text{C}$  beobachtet werden. Der Anteil an  $\text{Co}^{2+}$ -Defekten ist im Vergleich zu den SXPS-Daten deutlich geringer, da die Absorptionsmessungen weniger oberflächenempfindlich sind.

Mit dem Anstieg des  $\text{Co}^{4+}$ -Signals ist in der Feinstruktur der Sauerstoffabsorption zusätzlich zu der Hauptkomponenten ein Anwachsen einer Komponente bei niedrigeren Energien zu erkennen, die eine verringerten Ladungsdichte am Sau-

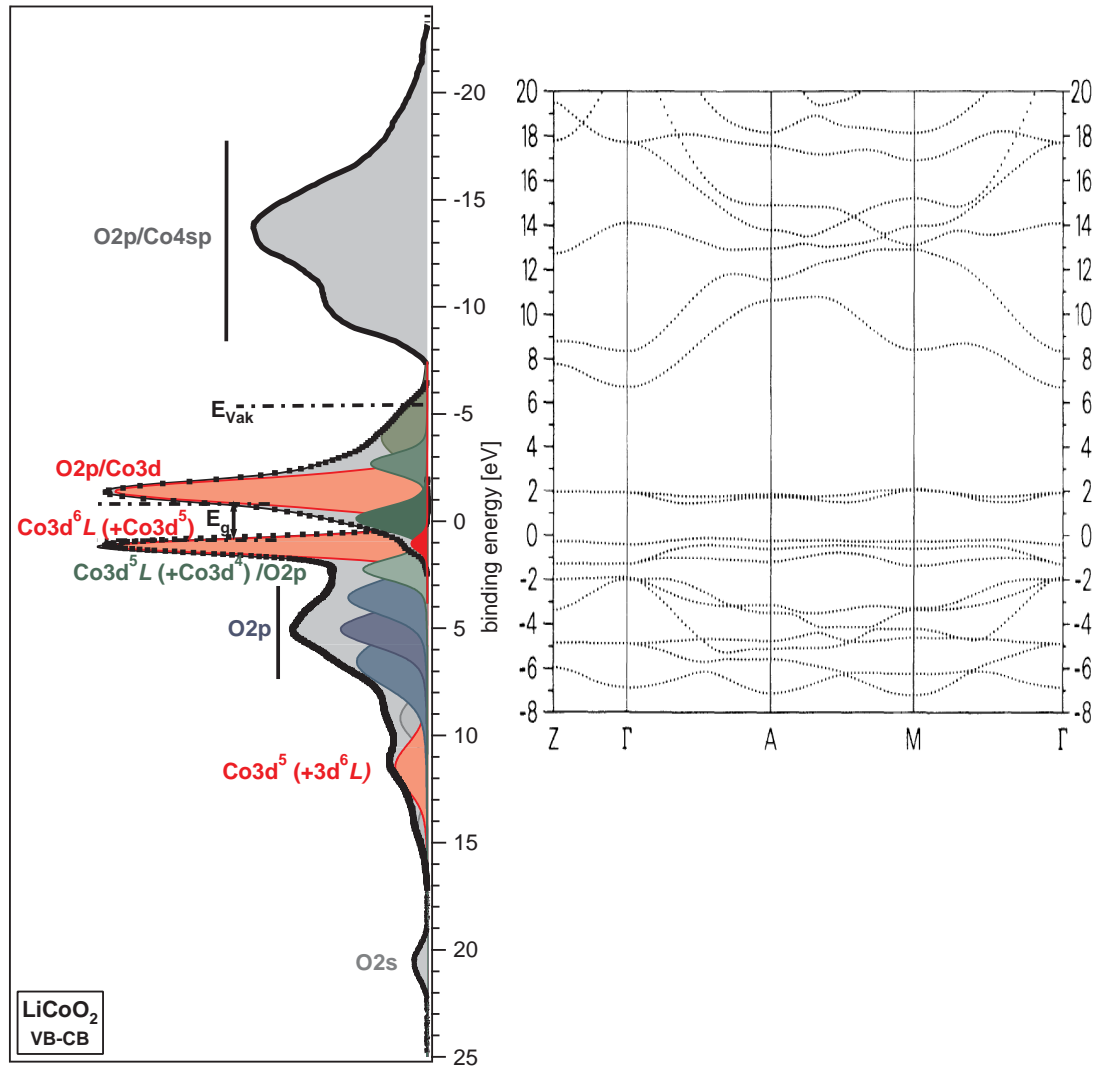
erstoffabsorber indiziert. Die Entwicklung der Nahkantenstruktur abhängig von der Substrattemperatur oder vielmehr dem Verhältnis aus Sauerstoffpartialdruck und Temperatur während der Deposition, ist begleitet von kontinuierlichen Änderungen der relativen Intensitäten einzelner Komponenten. Dieses Verhalten deutet wiederum, konsistent mit den (S)XPS-Ergebnissen, auf das Vorliegen einer festen Lösung für einen gewissen Stöchiometriebereich hin. Abweichungen im Lithium- oder Sauerstoffgehalt werden durch die Bildung lokaler Defektionen ausgeglichen. Die Präparation dünner Kathodenschichten für die nachfolgende Analyse der elektronischen Struktur setzt daher die genaue Kenntnis und Kontrolle des Einflusses der Depositionsparameter voraus.

### 13.2.3 Übersicht der besetzten und unbesetzten Zustände

Eine Übersicht über die Charakterisierung der elektronischen Struktur ist in Abbildung 13.1 gegeben, in der eine schematische Darstellung, PES-Messungen und Bandstrukturechnungen gegenübergestellt wurden. Die präzise relative Ausrichtung der SXPS- und XAS-Messungen auf der Bindungsenergieskala erfolgte mittels der Hauptemission des O1s-Niveaus und der korrespondierenden O1s-Photoemissionslinie im XA-Spektrum (gemessen im TEY-Modus). Für die Illustration wurden die Intensitäten auf die dominierenden Co3d-artigen Zustände normiert. Die spektrale Schärfe und die geringe Dispersion  $\Delta E(k)$  in der berechneten Bandstruktur veranschaulicht den lokalisierte Charakter der 3d-Zustände, die das Valenzbandmaximum und Leitungsbandminimum bilden. Demgegenüber besitzen die breiten O2p-Bänder einen eher delokalisierten Charakter. In das Leitungsband sind sowohl Co3d-, O2p- als auch Li2sp-Zustände hybridisiert, worauf anhand der Auswertung der entsprechenden Absorptionskanten geschlossen werden konnte.

Das Fermi-Niveau befindet sich 1.1 eV oberhalb der dominierenden 3d-Emission des Valenzbandes und 1.35 eV unterhalb der des Leitungsbandes. Die elektronisch bestimmte Bandlücke  $E_g^{el.}$  von  $\text{LiCoO}_2$  beträgt 1.94 eV (siehe Abschnitt 12.4.4).

In den XAS-Messungen sind O2p-Co3d-Zustände sichtbar, die im Valenzband ( $A_0$ ) bzw. innerhalb der Bandlücke liegen ( $A_1$ ). Bei diesen Zuständen handelt es sich nicht um die elektronische Struktur des Grundzustandes, vielmehr werden diese durch den Anregungsprozess hervorgerufen. Es kann sich hierbei um Beiträge durch die Projektion anderer Anfangszustände ( $\text{Li}_2\text{O}$ ), Multiplettstrukturen durch hybridisierte kobaltartige Zustände sowie bzw. ein O2p-Lochband handeln, die nicht aus



**Abbildung 13.1:** Experimentelle Zustandsdichte der Valenz- und Leitungsbänder von  $\text{LiCoO}_2$ . Zum Vergleich ist eine LSW-L(S)DA-Bandstrukturrechnung  $E(k)$  von Czyzyk *et al.* gegenübergestellt [47]. Das Fermi-Niveau  $E_F$  liegt bei Bindungsenergie  $E_b = 0$ .

der Bandstrukturrechnung hervorgehen. Die Austrittsarbeit verunreinigungsfreier  $\text{LiCoO}_2$ -Oberflächen wurde mit UPS (HeI) bestimmt und beträgt  $\Phi = 5.3$  eV. Oberhalb des Vakuumniveaus ( $E_{\text{vak}}$ ) liegen die freien O2p-Co4sp-Bänder.



### 13.2.4 Änderung der elektronischen Struktur mit der Deinterkalationsreaktion

Ein Kernaspekt der bisherigen Untersuchungen bildet die Analyse der elektronischen Struktur der  $\text{LiCoO}_2$ -Schichten als Funktion des elektrochemisch eingestellten Lithiumgehalts (Kapitel 12.6). Unter Nutzung von Synchrotronstrahlung wurden sowohl die Valenz- als auch die Leitungsbandzustände der  $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ -Dünnschichtkathoden spektroskopiert. Die Dünnschichtkathoden wurden für diese Untersuchung in einen Batterieaufbau integriert und sukzessive durch Polarisierung der Probe (de-)interkaliert und vermessen.

Der Lithiumgehalt in  $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$  wurde anhand der  $\text{Li}1s$ -/ $\text{Co}3p$ -Niveaus bestimmt und betrug  $1-x=1.04$  (OCV 2.6 V) für die gesputterte  $\text{LiCoO}_2$ -Schicht und  $1-x=0.21$  für die erste Polarisierung bei 3.9 V. Mit der vollständigen Deinterkalation bei 4.3 V ( $1-x=0.01$ ) wurde der Stabilitätsbereich des Materials überschritten, was zur Folge hatte, dass die anschließende Reinterkalation bei 3.0 V lediglich die Wiedereinlagerung von  $1-x=0.16$  gestattete.

Die mit der Auslagerung verbundene Oxidation war deutlich anhand des stetig ansteigenden  $\text{Co}^{4+}$ -Anteils relativ zur  $\text{Co}^{3+}$ -Hauptemission in der  $\text{Co}2p$ -Emission zu erkennen (siehe 12.24 auf Seite 255). Diese Ladungskompensation ist gleichermaßen im Valenzbandbereich zu beobachten. Hier nimmt die Intensität der  $\text{Co}3d$ -Hauptemission kontinuierlich ab und eine Emission zwischen den  $\text{O}2p$ -artigen Band und der  $\text{Co}3d$ -Emission gewinnt an Intensität. Anhand der ResPES-Analyse wurde ein gemischter Charakter dieser Emission mit jeweils gleich großen  $\text{Co}3d$ - und  $\text{O}2p$ -Anteilen festgestellt. Diese Messungen zeigen somit deutlich, dass die Ladungskompensation durch die Oxidation von nominell  $\text{Co}^{3+}$  zu  $\text{Co}^{4+}$  geschieht, eine Beteiligung von sauerstoffartigen Zuständen aber auch vorhanden ist. Überdies deutet die gegenläufige Entwicklung der Bindungsenergie von Co- und O-Zuständen bei tiefer Deinterkalation nicht nur auf die Oxidation der Kobaltionen, sondern auch auf eine Reduktion der Ladungsdichte am Sauerstoff hin (Abbildung 12.23 auf Seite 254).

Das augenscheinlich ein zweistufiger Prozess abläuft, ist darüber hinaus an den korrespondierenden Absorptionsspektren ersichtlich (Abbildungen 12.18 auf Seite 245 und 12.19 auf Seite 247). Im Falle der Feinstruktur der  $\text{Co L}$ -Absorptionskante ist über den gesamten Bereich der Interkalationsreaktion eine kontinuierliche Verschiebung der relativen Beiträge zu erkennen. Der wachsende Anteil der  $\text{Co}^{4+}$ -Signatur

gegenüber der der  $\text{Co}^{3+}$ -Ionen belegt die Oxidation der Kobaltionen infolge der  $\text{Li}^+$ -Auslagerung. Eine andere Situation präsentiert sich für die Nahkantenstruktur der O K-Absorption. Zunächst weisen die Spektren nur minimale Veränderungen auf, jedoch kommt es mit der Polarisierung bei 4.3 V zu einer drastischen Änderungen der Emissionsstruktur. Die Deinterkalation führt zur Oxidation des Sauerstoffs und damit zur Ausbildung eines Lochbandes unterhalb der ursprünglichen Absorptionskante. Für niedrige Lithiumkonzentrationen in den Schichten ist diese Ladungskompensation verbunden mit der Rehybridisierung von Bindungen im  $\text{CoO}_6$ -Oktaeder, was sich in den Spektren durch die Aufspaltung der Hauptkomponente in zwei neue Strukturen bemerkbar macht. Bei diesem Vorgang handelt es sich offensichtlich um einen irreversiblen Prozess, der eine erneute Reinterkalation nur zu einem geringen Grad erlaubt. Darüber hinaus konnte anhand der korrespondierenden O K-EXAFS-Daten ein Sauerstoffverlust mit voran schreitender Deinterkalation belegt werden (Abbildung 12.8 auf Seite 218).

### 13.2.5 Mechanismus der Degradation: Instabilität bei tiefer Deinterkalation („*blocking layer*“)

Die einfachste/klassische Modellvorstellung geht von einer kontinuierlichen Oxidation der Kobaltionen von  $\text{Co}^{3+}$  zu  $\text{Co}^{4+}$  in  $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$  bei der Auslagerung der  $\text{Li}^+$ -Ionen aus. Ob und wie Sauerstoffzustände an der Ladungskompensation teilnehmen, wird noch immer kontrovers diskutiert. In dieser Arbeit wurde mittels SXPS- und XAS-Messung eindeutig eine Beteiligung von Sauerstoffzuständen festgestellt, die bei tiefer Deinterkalation des Materials bedeutsam wird und mit einem Verlust an Sauerstoff verbunden ist. Diese Reaktion wirkt sich negativ auf die Reversibilität der Interkalation aus.

In diesem Zusammenhang ließ die in den SXP- und XA-Spektren beobachtete Entwicklung der Interkalationsreaktion die Ausbildung einer Art Barrierschicht an der Kathodenoberfläche vermuten („*blocking layer*“). Die PES-Daten zeigen, dass die Zusammensetzung als Mischung von Li-Oxidspezies ( $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{Li}_2\text{O}_2$ ),  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  und Co-Oxiden ( $\text{CoO}$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) sowie defektreichen  $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_{2-\delta}$  beschrieben werden kann. Die Bildung der Lithiumverbindungen an der Oberfläche bindet einerseits Lithiumionen ist begleitet von einem Verlust an Sauerstoff des Volumenmaterials.

Es ist durchaus wahrscheinlich, dass eine solche Schicht den Transport und damit die Wiedereinlagerung der Lithiumionen in das Volumen des Materials behindert.

Vermutlich führen diese Verbindungen zu einer isolierenden Grenzflächenschicht (Kathode/Elektrolyt), die den Transport der Elektronen unterbindet und damit auch die chemische Diffusion der Lithiumionen. In der Literatur wird im Zusammenhang mit Kapazitätsverlusten bei hohen Zyklenzahlen eine erhöhte Impedanz beobachtet, die mit einem erhöhten Transferwiderstand der Kathode/Elektrolyt-Grenzfläche in Verbindung gebracht wird (siehe Abschnitt 9.2.1).

Die in dieser Arbeit erhaltenen Ergebnisse zeigen Parallelen zwischen der Oxidation bzw. Reduktion der dünnen  $\text{LiCoO}_2$ -Schichten unter UHV-Bedingungen und auf elektrochemischen Wege. Aussagen über die Stabilität sind teilweise übertragbar, da in beiden Fällen ähnliche Reaktionsprodukte auftreten.

Die beobachteten Prozesse lieferten interessante Hinweise auf die Ladungskompensation und mögliche Ursachen für die Degradation des Materials unter elektrochemischer Beanspruchung. Es wurde deutlich, dass eine zentrale Rolle bei dieser Problemstellung dem irreversiblen Verlust an Sauerstoff zukommt (Bildung von  $\text{O}_2$  und/oder sauerstoffhaltigen Lithiumverbindungen). Dieser Verlust ist auf die Verminderung des kovalenten Bindungscharakters der Co–O-Bindung infolge einer Rehybridisierung des  $\text{CoO}_6$ -Oktaeders zurückzuführen, der zu einem Transfer von Löchern in das Sauerstoffband führt und damit den Stabilitätsbereich der Interkalationsreaktion bestimmt. Um diesen Prozessen entgegenzuwirken muss die Kovalenz in den  $\text{CoO}_2$ -Lagen bei tiefer Deinterkalation stabilisiert werden. Es ist leicht nachzuvollziehen, dass dies insbesondere an der Oberfläche von Bedeutung ist, da gezeigt werden konnte, dass diese Prozesse zuerst dort einsetzen.

### 13.3 Ausblick

Eine sinnvolle Fortführung der Experimente kann durch die Ausweitung der Untersuchung auf verwandte Materialsysteme erfolgen, die Modifikation der Kathodenoberfläche und letztendlich die Realisierung einer Dünnschichtbatterie unter UHV-Bedingungen.

#### 13.3.1 Synthese: PE MOCVD

Als Erweiterung der präparativen Möglichkeiten ist die derzeit im Aufbau befindliche UHV-Prozesskammer für die plasmaunterstützte chemische Gasphasenabschei-

dung (PE MOCVD) anzuführen. Ziel ist beispielsweise die flexible Herstellung kationensubstituierter Derivate der  $\text{Li(M,N)O}_2$ -Schichtoxide in Dünnschichtform. Diese Mischsysteme verfügen über eine erhöhte Stabilität und Zyklereffizienz (siehe Abschnitt 2.2.1).

### 13.3.2 Oberflächenbeschichtungen („*Coatings*“)

Ein Problem von Interkalationskathoden ist die Instabilität der Oberfläche. Wie bereits in einer Vielzahl an Studien nachgewiesen werden konnte, ist die Beschichtung von Kathodenmaterialien eine Möglichkeit die Stabilität der Elektrodenoberfläche zu erhöhen und dadurch die elektrochemischen Eigenschaften zu verbessern. Für Pulvermaterialien ist dieser Effekt zwar vorhanden aber produktionstechnisch nicht wirtschaftlich umzusetzen. Hingegen erscheint dieser Weg der Modifikation von Oberflächeneigenschaften für Dünnschichtbatterien sinnvoll.

### 13.3.3 Degradation: *in-situ*-Aufbau

Für eine genauere Analyse der Mechanismen und der Einflussfaktoren auf die Stabilität der Kathodenschichten sind weitere Studien der elektronischen Eigenschaften im Batteriebetrieb erforderlich. Am besten geeignet für derartige Untersuchungen erscheint der Aufbau einer funktionierenden Festkörperionenbatterie unter UHV-Bedingungen als Voraussetzung für saubere *in-situ* PES-Messung. Die Schwierigkeit dies zu realisieren liegt in der Herstellung barrierefreier Kathoden/Festkörper-elektrolyt-Grenzflächen bedingt u.a. durch die umgekehrte Prozessierungsreihenfolge der einzelnen Schichten (Kathode oben).



## Literaturverzeichnis

- [1] D. Sadoway and A. Mayes, MRS Bulletin **27**, 590 (2002).
- [2] J. B. Bates, N. J. Dudney, D. C. Lubben, G. R. Gruzalski, B. S. Kwak, X. H. Yu, and R. A. Zuhr, Journal Of Power Sources **54**, 58 (1995).
- [3] T. Nagura and K. Tazawa, Prog. Batteries Sol. Cells p. 20 (1990).
- [4] G. A. Nazri and G. Pistoia, *Lithium Batteries: Science and Technology* (Kluwer, 2004).
- [5] D. Tonti and W. Jaegermann, *Surface Science Investigations of Intercalation Reactions with Layered Metal Dichalcogenides*, New Trends in Intercalation Compounds for Energy Storage (2002).
- [6] R. S. Treptow, Journal Of Chemical Education **80**, 1015 (2003).
- [7] P. G. Bruce, Chemical Communications pp. 1817–1824 (1997).
- [8] Y. Reynier, J. Graetz, T. Swan-Wood, P. Rez, R. Yazami, and B. Fultz, Physical Review B **70**, (2004).
- [9] M. S. Whittingham, Chemical Reviews **104**, 4271 (2004).
- [10] P. G. Bruce, *Solid State Electrochemistry* (Cambridge University Press, 1995).
- [11] R. Alcantara, P. Lavela, J. L. Tirado, E. Zhecheva, and R. Stoyaneva, Journal Of Solid State Electrochemistry **3**, 121 (1999).
- [12] E. Antolini, Journal Of The European Ceramic Society **18**, 1405 (1998).
- [13] K. H. Heckner and A. Kraft, Solid State Ionics **152**, 899 (2002).
- [14] C. Delmas and L. Croguennec, Mrs Bulletin **27**, 608 (2002).
- [15] A. Hirano, R. Kanno, Y. Kawamoto, Y. Takeda, K. Yamaura, M. Takano, K. Ohyama, M. Ohashi, and Y. Yamaguchi, Solid State Ionics **78**, 123 (1995).
- [16] A. Rougier, P. Gravereau, and C. Delmas, Journal Of The Electrochemical Society **143**, 1168 (1996).
- [17] H. F. Wang, Y. I. Jang, B. Y. Huang, D. R. Sadoway, and Y. T. Chiang, Journal Of The Electrochemical Society **146**, 473 (1999).
- [18] Y. Koyama, Y. S. Kim, I. Tanaka, and H. Adachi, Japanese Journal Of Applied Physics Part 1-Regular Papers Short Notes & Review Papers **38**, 2024 (1999).
- [19] K. Dokko, M. Nishizawa, S. Horikoshi, T. Itoh, M. Mohamedi, and I. Uchida, Electrochemical And Solid State Letters **3**, 125 (2000).
- [20] R. A. Huggins and W. Nix, Ionics p. 57 (2000).
- [21] B. Markovsky, A. Rodkin, G. Salitra, Y. Talyosef, D. Aurbach, and H. J. Kim, Journal Of The Electrochemical Society **151**, A1068 (2004).

- [22] R. Kostecki and F. McLarnon, *Electrochemical And Solid State Letters* **5**, A164 (2002).
- [23] C. Julien, G. A. Nazri, and A. Rougier, *Solid State Ionics* **135**, 121 (2000).
- [24] C. Delmas, M. Menetrier, L. Croguennec, I. Saadoune, A. Rougier, C. Pouillier, G. Prado, M. Grune, and L. Fournes, *Electrochimica Acta* **45**, 243 (1999).
- [25] T. Ohzuku, A. Ueda, and M. Kouguchi, *Journal Of The Electrochemical Society* **142**, 4033 (1995).
- [26] C. Delmas, I. Saadoune, and A. Rougier, *Journal Of Power Sources* **44**, 595 (1993).
- [27] E. Antolini, *Solid State Ionics* **170**, 159 (2004).
- [28] B. Garcia, J. Farcy, J. Pereira-Ramos, and N. Baffier, *Journal Of The Electrochemical Society* **144**, 1179 (1997).
- [29] S. G. Kang, S. Y. Kang, K. S. Ryu, and S. H. Chang, *Solid State Ionics* **120**, 155 (1999).
- [30] W. D. Johnston, R. R. Heikes, and D. Sestrich, *Journal Of Physics And Chemistry Of Solids* **7**, 1 (1958).
- [31] L. D. Dyer, B. S. Borie, and G. P. Smith, *Journal Of The American Chemical Society* **76**, 1499 (1954).
- [32] H. J. Orman and P. J. Wiseman, *Acta Crystallographica Section C-Crystal Structure Communications* **40**, 12 (1984).
- [33] G. G. Amatucci, J. M. Tarascon, and L. C. Klein, *Journal Of The Electrochemical Society* **143**, 1114 (1996).
- [34] S. Levasseur, M. Menetrier, E. Suard, and C. Delmas, *Solid State Ionics* **128**, 11 (2000).
- [35] Y. Shao-Horn, S. A. Hackney, C. S. Johnson, A. J. Kahaian, and M. M. Thackeray, *Journal Of Solid State Chemistry* **140**, 116 (1998).
- [36] K. Adhikary, M. Takahashi, and S. Kikkawa, *Materials Research Bulletin* **33**, 1845 (1998).
- [37] B. Garcia, P. Barboux, F. Ribot, A. Kahnharari, L. Mazerolles, and N. Baffier, *Solid State Ionics* **80**, 111 (1995).
- [38] W. W. Huang and R. Frech, *Solid State Ionics* **86-8**, 395 (1996).
- [39] R. J. Gummow, D. C. Liles, and M. M. Thackeray, *Materials Research Bulletin* **28**, 235 (1993).
- [40] R. J. Gummow, M. M. Thackeray, W. I. F. David, and S. Hull, *Materials Research Bulletin* **27**, 327 (1992).
- [41] R. J. Gummow and M. M. Thackeray, *Solid State Ionics* **53-6**, 681 (1992).
- [42] E. Rossen, J. N. Reimers, and J. R. Dahn, *Solid State Ionics* **62**, 53 (1993).

- [43] E. I. Santiago, P. R. Bueno, A. V. C. Andrade, C. O. Paiva-Santos, and L. O. S. Bulhoes, *Journal Of Power Sources* **125**, 103 (2004).
- [44] M. Carewska, S. Scaccia, F. Croce, S. Arumugam, Y. Wang, and S. Greenbaum, *Solid State Ionics* **93**, 227 (1997).
- [45] Y. Shao-Horn, S. A. Hackney, A. J. Kahaian, and M. M. Thackeray, *Journal Of Solid State Chemistry* **168**, 60 (2002).
- [46] J. van Elp, J. L. Wieland, H. Eskes, P. Kuiper, G. A. Sawatzky, F. M. F. Degroot, and T. S. Turner, *Physical Review B* **44**, 6090 (1991).
- [47] M. T. Czyzyk, R. Potze, and G. A. Sawatzky, *Physical Review B* **46**, 3729 (1992).
- [48] V. R. Galakhov, E. Z. Kurmaev, S. Uhlenbrock, M. Neumann, D. G. Kellerman, and V. S. Gorshkov, *Solid State Communications* **99**, 221 (1996).
- [49] T. Takeuchi, T. Kondo, T. Takami, H. Takahashi, H. Ikuta, U. Mizutani, K. Soda, R. Funahashi, M. Shikano, M. Mikami, et al., *Physical Review B* **69**, 125410 (2004).
- [50] K. Kushida and K. Kuriyama, *Solid State Communications* **129**, 525 (2004).
- [51] Y. Takahashi, Y. Gotoh, J. Akimoto, S. Mizuta, K. Tokiwa, and T. Watanabe, *Journal Of Solid State Chemistry* **164**, 1 (2002).
- [52] V. R. Albertini, P. Perfetti, F. Ronci, P. Reale, and B. Scrosati, *Applied Physics Letters* **79**, 27 (2001).
- [53] L. Seguin, G. Amatucci, M. Anne, Y. Chabre, P. Strobel, J. M. Tarascon, and G. Vaughan, *Journal Of Power Sources* **82**, 604 (1999).
- [54] J. N. Reimers and J. R. Dahn, *Journal Of The Electrochemical Society* **139**, 2091 (1992).
- [55] C. Y. Yao, T. H. Kao, C. H. Cheng, J. M. Chen, and W. M. Hurng, *Journal Of Power Sources* **54**, 491 (1995).
- [56] N. Imanishi, M. Fujii, A. Hirano, Y. Takeda, M. Inaba, and Z. Ogumi, *Solid State Ionics* **140**, 45 (2001).
- [57] Y. I. Jang, B. J. Neudecker, and N. J. Dudney, *Electrochemical And Solid State Letters* **4**, A74 (2001).
- [58] K. Takada, N. Aotani, K. Iwamoto, and S. Kondo, *Solid State Ionics* **79**, 284 (1995).
- [59] T. Ohzuku and A. Ueda, *Journal Of The Electrochemical Society* **141**, 2972 (1994).
- [60] W. Li, J. N. Reimers, and J. R. Dahn, *Solid State Ionics* **67**, 123 (1993).
- [61] M. Menetrier, I. Saadoune, S. Levasseur, and C. Delmas, *Journal Of Materials Chemistry* **9**, 1135 (1999).



- [62] Y. Shao-Horn, S. Levasseur, F. Weill, and C. Delmas, *Journal Of The Electrochemical Society* **150**, A366 (2003).
- [63] K. Mizushima, P. C. Jones, P. J. Wiseman, and J. B. Goodenough, *Materials Research Bulletin* **15**, 783 (1980).
- [64] M. Thomas, P. G. Bruce, and J. B. Goodenough, *Solid State Ionics* **17**, 13 (1985).
- [65] G. G. Amatucci, J. M. Tarascon, and L. C. Klein, *Solid State Ionics* **83**, 167 (1996).
- [66] M. Inaba, Y. Iriyama, Z. Ogumi, Y. Todzuka, and A. Tasaka, *Journal Of Raman Spectroscopy* **28**, 613 (1997).
- [67] A. Van der Ven, M. K. Aydinol, G. Ceder, G. Kresse, and J. Hafner, *Physical Review B* **58**, 2975 (1998).
- [68] N. Imanishi, M. Fujiyoshi, Y. Takeda, O. Yamamoto, and M. Tabuchi, *Solid State Ionics* **118**, 121 (1999).
- [69] H. Tukamoto and A. R. West, *Journal Of The Electrochemical Society* **144**, 3164 (1997).
- [70] F. M. Gao and S. Y. Zhang, *Journal Of Physics And Chemistry Of Solids* **58**, 1991 (1997).
- [71] A. M. Hennel, *Journal Of Physics C-Solid State Physics* **11**, L389 (1978).
- [72] J. Wolfenstine, *Journal Of Power Sources* **129**, 324 (2004).
- [73] C. A. Marianetti, G. Kotliar, and G. Ceder, *Nature Materials* **3**, 627 (2004).
- [74] H. A. E. Hagelin-Weaver, G. B. Hoflund, D. A. Minahan, and G. N. Salaita, *Applied Surface Science* **235**, 420 (2004).
- [75] J. L. Mackay and V. E. Henrich, *Physical Review B* **39**, 6156 (1989).
- [76] S. P. Jeng, Z. M. Zhang, and V. E. Henrich, *Physical Review B* **44**, 3266 (1991).
- [77] S. H. Shi and V. Staemmler, *Physical Review B* **52**, 12345 (1995).
- [78] M. Magnuson, S. M. Butorin, J. H. Guo, and J. Nordgren, *Physical Review B* **65**, art. no. (2002).
- [79] S. P. Jeng and V. E. Henrich, *Solid State Communications* **75**, 1013 (1990).
- [80] M. Oku and K. Hirokawa, *Journal Of Electron Spectroscopy And Related Phenomena* **8**, 475 (1976).
- [81] P. H. Zhang, W. D. Luo, V. H. Crespi, M. L. Cohen, and S. G. Louie, *Physical Review B* **70**, art. no. (2004).
- [82] J. Zaanen, G. A. Sawatzky, and J. W. Allen, *Physical Review Letters* **55**, 418 (1985).

- [83] J. Hubbard, Proceedings Of The Royal Society Of London Series A- Mathematical And Physical Sciences **281**, 401 (1964).
- [84] J. Hubbard, Proceedings Of The Royal Society Of London Series A- Mathematical And Physical Sciences **277**, 237 (1964).
- [85] N. F. Mott, Proceedings Of The Physical Society Of London Section A **62**, 416 (1949).
- [86] L. C. Davis, Journal Of Applied Physics **59**, R25 (1986).
- [87] A. Fujimori, F. Minami, and S. Sugano, Physical Review B **29**, 5225 (1984).
- [88] A. Fujimori and F. Minami, Physical Review B **30**, 957 (1984).
- [89] S. Hufner and T. Riesterer, Physical Review B **33**, 7267 (1986).
- [90] I. Pollini, Philosophical Magazine **83**, 775 (2003).
- [91] P. Kuiper, G. Kruizinga, J. Ghijsen, G. A. Sawatzky, and H. Verweij, Physical Review Letters **62**, 221 (1989).
- [92] J. Muscat, A. Wander, and N. Harrison, Chemical Physics Letters **342**, 397 (2001).
- [93] X. Feng and N. Harrison, Physical Review B **69**, (2004).
- [94] T. Bredow and A. Gerson, Physical Review B **61**, 5194 (2000).
- [95] J. B. Bates, N. J. Dudney, B. Neudecker, A. Ueda, and C. D. Evans, Solid State Ionics **135**, 33 (2000).
- [96] M. Antaya, K. Cearns, J. S. Preston, J. N. Reimers, and J. R. Dahn, Journal Of Applied Physics **76**, 2799 (1994).
- [97] J. D. Perkins, C. S. Bahn, J. M. McGraw, P. A. Parilla, and D. S. Ginley, Journal Of The Electrochemical Society **148**, A1302 (2001).
- [98] C. N. P. da Fonseca, J. Davalos, M. Kleinke, M. C. A. Fantini, and A. Gorenstein, Journal Of Power Sources **82**, 575 (1999).
- [99] C. L. Liao and K. Z. Fung, Journal Of Power Sources **128**, 263 (2004).
- [100] K. F. Chiu, F. C. Hsu, G. S. Chen, and M. K. Wu, Journal Of The Electrochemical Society **150**, A503 (2003).
- [101] J. F. Whitacre, W. C. West, E. Brandon, and B. V. Ratnakumar, Journal Of The Electrochemical Society **148**, A1078 (2001).
- [102] W. S. Kim, Journal Of Power Sources **134**, 103 (2004).
- [103] H. Benqlilou-Moudden, G. Blondiaux, P. Vinatier, and A. Levasseur, Thin Solid Films **333**, 16 (1998).
- [104] K. J. Rao, H. Benqlilou-Moudden, B. Desbat, P. Vinatier, and A. Levasseur, Journal Of Solid State Chemistry **165**, 42 (2002).

- [105] S. W. Song, K. S. Han, H. Fujita, and M. Yoshimura, *Chemical Physics Letters* **344**, 299 (2001).
- [106] J. C. Dupin, D. Gonbeau, H. Benqlilou-Moudden, P. Vinatier, and A. Levasseur, *Thin Solid Films* **384**, 23 (2001).
- [107] J. F. Whitacre, W. C. West, and B. V. Ratnakumar, *Journal Of Power Sources* **103**, 134 (2001).
- [108] D. Kim, M. K. Kim, J. T. Son, and H. G. Kim, *Journal Of Power Sources* **108**, 239 (2002).
- [109] M. U. Kleinke, J. Davalos, C. P. da Fonseca, and A. Gorenstein, *Applied Physics Letters* **74**, 1683 (1999).
- [110] K. Nishioka, N. Mizutani, and H. Komiyama, *Journal Of The Electrochemical Society* **147**, 1440 (2000).
- [111] J. B. Bates, N. J. Dudney, B. J. Neudecker, F. X. Hart, H. P. Jun, and S. A. Hackney, *Journal Of The Electrochemical Society* **147**, 59 (2000).
- [112] P. J. Bouwman, B. A. Boukamp, H. J. M. Bouwmeester, H. J. Wondergem, and P. H. L. Notten, *Journal Of The Electrochemical Society* **148**, A311 (2001).
- [113] F. X. Hart and J. B. Bates, *Journal Of Applied Physics* **83**, 7560 (1998).
- [114] J. K. Lee, S. J. Lee, H. K. Baik, H. Y. Lee, S. W. Jang, and S. M. Lee, *Electrochemical And Solid State Letters* **2**, 512 (1999).
- [115] P. J. Bouwman, B. A. Boukamp, H. J. M. Bouwmeester, and P. H. L. Notten, *Solid State Ionics* **152**, 181 (2002).
- [116] N. J. Dudney and Y. I. Jang, *Journal Of Power Sources* **119**, 300 (2003).
- [117] P. J. Bouwman, B. A. Boukamp, H. J. M. Bouwmeester, and P. H. L. Notten, *Journal Of The Electrochemical Society* **149**, A699 (2002).
- [118] Y. J. Kim, E. K. Lee, H. Kim, J. P. Cho, Y. W. Cho, B. Park, S. M. Oh, and J. K. Yoon, *Journal Of The Electrochemical Society* **151**, A1063 (2004).
- [119] Y. I. Jang, N. J. Dudney, D. A. Blom, and L. F. Allard, *Journal Of The Electrochemical Society* **149**, A1442 (2002).
- [120] B. Wang, B. S. Kwak, B. C. Sales, and J. B. Bates, *Journal Of Non-Crystalline Solids* **183**, 297 (1995).
- [121] Y. I. Jang, B. Y. Huang, H. F. Wang, D. R. Sadoway, G. Ceder, Y. M. Chiang, H. Liu, and H. Tamura, *Journal Of The Electrochemical Society* **146**, 862 (1999).
- [122] J. Cho, Y. J. Kim, T. J. Kim, and B. Park, *Angewandte Chemie-International Edition* **40**, 3367 (2001).
- [123] G. Ceder, Y. M. Chiang, D. R. Sadoway, M. K. Aydinol, Y. I. Jang, and B. Huang, *Nature* **392**, 694 (1998).

- [124] Y. J. Kim, H. Kim, B. Kim, D. Ahn, J. G. Lee, T. J. Kim, D. Son, J. Cho, Y. W. Kim, and B. Park, *Chemistry Of Materials* **15**, 1505 (2003).
- [125] M. K. Aydinol, A. F. Kohan, G. Ceder, K. Cho, and J. Joannopoulos, *Physical Review B* **56**, 1354 (1997).
- [126] W. S. Yoon, K. B. Kim, M. G. Kim, M. K. Lee, H. J. Shin, J. M. Lee, J. S. Lee, and C. H. Yo, *Journal Of Physical Chemistry B* **106**, 2526 (2002).
- [127] L. A. Montoro, M. Abbate, and J. M. Rosolen, *Electrochemical And Solid State Letters* **3**, 410 (2000).
- [128] H. K. Kim and Y. S. Yoon, *Journal Of Vacuum Science & Technology A* **22**, 1182 (2004).
- [129] H. K. Kim, T. Y. Seong, and Y. S. Yoon, *Thin Solid Films* **447**, 619 (2004).
- [130] Y. S. Kang, H. Lee, S. C. Park, P. S. Lee, and J. Y. Lee, *Journal Of The Electrochemical Society* **148**, A1254 (2001).
- [131] Y. S. Kang, H. Lee, Y. M. Kang, P. S. Lee, and J. Y. Lee, *Journal Of Applied Physics* **90**, 5940 (2001).
- [132] S. W. Song, H. Fujita, and M. Yoshimura, *Advanced Materials* **14**, 268 (2002).
- [133] Y. H. Rho, K. Kanamura, and T. Umegaki, *Journal Of The Electrochemical Society* **150**, A107 (2003).
- [134] S. Nieto-Ramos, M. S. Tomar, S. Hernandez, and F. Aliev, *Thin Solid Films* **377**, 745 (2000).
- [135] S. I. Cho and S. G. Yoon, *Journal Of The Electrochemical Society* **149**, A1584 (2002).
- [136] S. I. Cho and S. G. Yoon, *Applied Physics Letters* **82**, 3345 (2003).
- [137] L. Maissel and R. Glang, *Handbook of Thin Film Technology* (McGraw-Hill Book Company, 1970).
- [138] J. Schneider, S. Rohde, W. Sproul, and A. Matthews, *Journal of Physics D-Applied Physics* **33**, R173 (2000).
- [139] C. Shon, J. Lee, H. Lee, Y. Yang, and T. Chung, *IEEE Transactions on Plasma Science* **26**, 1635 (1998).
- [140] B. Window and N. Savvides, *Journal of Vacuum Science & Technology A-Vacuum Surfaces and Films* **4**, 196 (1986).
- [141] B. Window and N. Savvides, *Journal of Vacuum Science & Technology A-Vacuum Surfaces and Films* **4**, 453 (1986).
- [142] F. Vereda, R. B. Goldner, T. E. Haas, and P. Zerigian, *Electrochemical And Solid State Letters* **5**, A239 (2002).
- [143] S. L. Zhao, Z. W. Fu, and Q. Z. Qin, *Thin Solid Films* **415**, 108 (2002).

- [144] N. Can, P. V. Ashritk, G. Bader, F. Girouard, and V. V. Troung, *Journal Of Applied Physics* **76**, 4327 (1994).
- [145] W. Schattke and M. A. Van Hove, *Solid-State Photoemission and Related Methods: Theory and Experiment*, General Solid State Physics (WILEY-VCH, 2003).
- [146] S. Huefner, *Photoelectron Spectroscopy*, Principles and Applications (Springer, 1995), 2nd ed.
- [147] D. Briggs and M. Seah, *Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, vol. 1 of *Practical Surface Analysis* (WILEY, 1990), 2nd ed.
- [148] A. Einstein, *Annalen der Physik* **17**, 132 (1905).
- [149] S. Tougaard, *Surface and Interface Analysis* **9**, 135 (1986).
- [150] D. Shirley, *Bulletin of the American Physical Society* **18**, 314 (1973).
- [151] *Nist x-ray photoelectron spectroscopy database* (2005), URL <http://srdata.nist.gov/xps/index.htm>.
- [152] *Lasurface xps database* (2005), URL <http://www.lasurface.com/database>.
- [153] C. Wagner, W. Riggs, L. E. Davis, and J. Moulder, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy* (Eden Prairie, 1979).
- [154] P. Atkins, *Physikalische Chemie* (VHC-Verlag, 1996), 2nd ed.
- [155] S. W. Song, K. S. Han, and M. Yoshimura, *Journal Of The American Ceramic Society* **83**, 2839 (2000).
- [156] K. Kushida and K. Kuriyama, *Solid State Communications* **123**, 349 (2002).
- [157] C. Julien, *Solid State Ionics* **157**, 57 (2003).
- [158] L. Mendoza, R. Baddour-Hadjean, M. Cassir, and J. P. Pereira-Ramos, *Applied Surface Science* **225**, 356 (2004).
- [159] C. Julien, *Solid State Ionics* **136**, 887 (2000).
- [160] R. Shuker and R. W. Gammon, *Physical Review Letters* **25**, 222 (1970).
- [161] I. G. Siny, R. S. Katiyar, and A. S. Bhalla, *Journal Of Raman Spectroscopy* **29**, 385 (1998).
- [162] T. Itoh, H. Sato, T. Nishina, T. Matue, and I. Uchida, *Journal Of Power Sources* **68**, 333 (1997).
- [163] V. G. Hadjiev, M. N. Iliev, and I. V. Vergilov, *Journal Of Physics C-Solid State Physics* **21**, L199 (1988).
- [164] H. Choi, Y. Jung, I. Noda, and S. Kim, *Journal of Physical Chemistry B* **107**, 5806 (2003).
- [165] M. Winter, J. O. Besenhard, M. E. Spahr, and P. Novak, *Advanced Materials* **10**, 725 (1998).

- [166] M. Balasubramanian, H. S. Lee, X. Sun, X. Q. Yang, A. R. Moodenbaugh, J. McBreen, D. A. Fischer, and Z. Fu, *Electrochemical And Solid State Letters* **5**, A22 (2002).
- [167] C. Delmas, J. P. Peres, A. Rougier, A. Demourgues, F. Weill, A. Chadwick, M. Broussely, F. Pertion, P. Biensan, and P. Willmann, in *8th Int. Meeting on Lithium Batteries* (Journal of Power Sources, Nagoya, Japan, 1996).
- [168] R. Chebiam, F. Prado, and A. Manthiram, *Journal of Solid State Chemistry* **163**, 5 (2002).
- [169] H. Gabrisch, R. Yazami, and B. Fultz, *Journal Of The Electrochemical Society* **151**, A891 (2004).
- [170] C. Julien and M. Massot, *Physical Chemistry Chemical Physics* **4**, 4226 (2002).
- [171] W. Jaegermann, C. Pettenkofer, A. Schellenberger, C. A. Papageorgopoulos, M. Kamaratos, D. Vlachos, and Y. Tomm, *Chemical Physics Letters* **221**, 441 (1994).
- [172] D. Ensling, A. Thissen, Y. Gassenbauer, A. Klein, and W. Jaegermann, *Advanced Engineering Materials* **7**, 945 (2005).
- [173] D. Ensling, F. Fernandez-Madrigal, A. Thissen, and W. Jaegermann, in *203rd ECS Meeting*, edited by K. Zaghib, C. M. Julien, and J. Prakash (Proc. ECS, Paris, 2003), vol. PV2003-20 of *New trends in intercalation compounds*, p. 585.
- [174] S. Kowalczy, L. Ley, F. Mcfeely, R. Pollak, and D. Shirley, *Physical Review B* **8**, 3583 (1973).
- [175] G. Wertheim, P. Vanattekum, and S. Basu, *Solid State Communications* **33**, 1127 (1980).
- [176] S. Mizuno, H. Tochiwara, T. Kadowaki, H. Minagawa, K. Hayakawa, I. Toyoshima, and C. Oshima, *Surface Science* **264**, 103 (1992).
- [177] S. L. Qiu, C. L. Lin, J. Chen, and M. Strongin, *Physical Review B* **39**, 6194 (1989).
- [178] R. Dedryvere, S. Laruelle, S. Grugeon, P. Poizot, D. Gonbeau, and J. M. Tarascon, *Chemistry Of Materials* **16**, 1056 (2004).
- [179] J. J. Yeh and I. Lindau, *Atomic Data And Nuclear Data Tables* **32**, 1 (1985).
- [180] L. Z. Liu, V. E. Henrich, W. P. Ellis, and I. Shindo, *Physical Review B* **54**, 2236 (1996).
- [181] E. A. Mikajlo, K. L. Nixon, V. A. Coleman, and M. J. Ford, *Journal Of Physics-Condensed Matter* **14**, 3587 (2002).
- [182] *Nist standard reference database* (2005), URL <http://webbook.nist.gov/chemistry/>.
- [183] M. Wang, A. Navrotsky, S. Venkatraman, and A. Manthiram, *Journal of the Electrochemical Society* **152**, J82 (2005).

- [184] S. Tougaard and B. Jorgensen, *Surface Science* **143**, 482 (1984).
- [185] V. R. Galakhov, V. V. Karelina, D. G. Kellerman, V. S. Gorshkov, N. A. Ovechkina, and M. Neumann, *Physics Of The Solid State* **44**, 266 (2002).
- [186] Q. H. Wu, A. Thissen, and W. Jaegermann, *Surface Science* **578**, 203 (2005).
- [187] A. M. Andersson, D. P. Abraham, R. Haasch, S. MacLaren, J. Liu, and K. Amine, *Journal Of The Electrochemical Society* **149**, A1358 (2002).
- [188] M. A. Langell, M. D. Anderson, G. A. Carson, L. Peng, and S. Smith, *Physical Review B* **59**, 4791 (1999).
- [189] J. F. Marco, J. R. Gancedo, M. Gracia, J. L. Gautier, E. Rios, and F. J. Berry, *Journal Of Solid State Chemistry* **153**, 74 (2000).
- [190] T. J. Chuang, C. R. Brundle, and D. W. Rice, *Surface Science* **59**, 413 (1976).
- [191] V. M. Jimenez, A. Fernandez, J. P. Espinos, and A. R. Gonzalez elipe, *Journal Of Electron Spectroscopy And Related Phenomena* **71**, 61 (1995).
- [192] H. Eskes and G. A. Sawatzky, *Physical Review B* **43**, 119 (1991).
- [193] J. P. Kemp and P. A. Cox, *Journal Of Physics-Condensed Matter* **2**, 9653 (1990).
- [194] J. Park, S. Ryu, M. S. Han, and S. J. Oh, *Physical Review B* **37**, 10867 (1988).
- [195] L. C. Davis and L. A. Feldkamp, *Physical Review B* **15**, 2961 (1977).
- [196] L. C. Davis and L. A. Feldkamp, *Physical Review Letters* **44**, 673 (1980).
- [197] L. C. Davis and L. A. Feldkamp, *Physical Review B* **23**, 6239 (1981).
- [198] L. C. Davis, *Physical Review B* **25**, 2912 (1982).
- [199] G. Van der Laan, C. Westra, C. Haas, and G. A. Sawatzky, *Physical Review B* **23**, 4369 (1981).
- [200] U. Fano, *Physical Review* **1**, 1866 (1961).
- [201] H. W. Nesbitt, I. Uhlig, G. M. Bancroft, and R. Szargan, *American Mineralogist* **88**, 1279 (2003).
- [202] U. Gelius, *Journal of Electron Spectroscopy and related Phenomena* **5**, 985 (1974).
- [203] Y. Hu, G. Bancroft, and K. Tan, *Inorganic Chemistry* **39**, 1255 (2000).
- [204] A. W. Kay, F. J. G. de Abajo, S. H. Yang, E. Arenholz, B. S. Mun, N. Mannella, Z. Hussain, M. A. Van Hove, and C. S. Fadley, *Physical Review B* **63**, 11, art. no. (2001).
- [205] Y. Hu, G. Bancroft, and K. Tan, *Journal of Electron Spectroscopy and related Phenomena* **114**, 147 (2001).

- [206] A. Kikas, E. Nommiste, R. Ruus, A. Saar, and I. Martinson, *Solid State Communications* **115**, 275 (2000).
- [207] S. Laubach, P. C. Schmidt, A. Thissen, Q. W. Wu, and W. Jaegermann, in preparation (????).
- [208] J. G. Chen, *Surface Science Reports* **30**, 5 (1997).
- [209] P. A. Cox, *The Electronic Structure and Chemistry of Solids* (Oxford University Press, 1987).
- [210] J. J. Rehr and R. C. Albers, *Reviews Of Modern Physics* **72**, 621 (2000).
- [211] J. E. Penner-Hahn, *Coordination Chemistry Reviews* **192**, 1101 (1999).
- [212] P. A. Lee, P. H. Citrin, P. Eisenberger, and B. M. Kincaid, *Reviews Of Modern Physics* **53**, 769 (1981).
- [213] R. d. L. Kronig, *Zeit. Phys.* **70**, 317 (1931).
- [214] R. d. L. Kronig, *Zeit. Phys.* **75**, 191 (1932).
- [215] D. Sayers, E. A. Stern, and F. Lytle, *Physical Review Letters* **27**, 1204 (1971).
- [216] W. S. Yoon, C. P. Grey, M. Balasubramanian, X. Q. Yang, and J. McBreen, *Chemistry Of Materials* **15**, 3161 (2003).
- [217] F. M. Alamgir, E. Strauss, M. denBoer, S. Greenbaum, J. F. Whitacre, C.-C. Kao, and S. Neih, *Journal of The Electrochemical Society* **152**, A845 (2005).
- [218] J. J. Kim, K. H. Ryu, K. Sakaue, H. Terauchi, and C. H. Yo, *Journal Of Physics And Chemistry Of Solids* **63**, 2037 (2002).
- [219] J. J. Rehr, R. C. Albers, and S. I. Zabinsky, *Physical Review Letters* **69**, 3397 (1992).
- [220] *Feff-projekt* (2005), URL <http://leonardo.phys.washington.edu/feff>.
- [221] B. Ravel and M. Newville, *Journal Of Synchrotron Radiation* **12**, 537 (2005).
- [222] M. Newville, *Journal Of Synchrotron Radiation* **8**, 322 (2001).
- [223] K. V. Klementev, *Journal Of Physics D-Applied Physics* **34**, 209 (2001).
- [224] W. S. Yoon, K. K. Lee, and K. B. Kim, *Journal Of The Electrochemical Society* **147**, 2023 (2000).
- [225] F. M. F. Degroot, *Journal Of Electron Spectroscopy And Related Phenomena* **62**, 111 (1993).
- [226] F. M. F. Degroot, M. Grioni, J. C. Fuggle, J. Ghijsen, G. A. Sawatzky, and H. Petersen, *Physical Review B* **40**, 5715 (1989).
- [227] F. M. F. Degroot, M. Abbate, J. Vanelp, G. A. Sawatzky, Y. J. Ma, C. T. Chen, and F. Sette, *Journal Of Physics-Condensed Matter* **5**, 2277 (1993).
- [228] J. P. Crocombette and F. Jollet, *Journal Of Physics-Condensed Matter* **8**, 5253 (1996).



- [229] D. Gregory and M. Fink, Atomic Data And Nuclear Data Tables **14** (1974).
- [230] F. M. F. Degroot, Physica B **209**, 15 (1995).
- [231] J. Tsuji, H. Nakamatsu, T. Mukoyama, K. Kojima, S. Ikeda, and K. Taniguchi, X-Ray Spectrometry **31**, 319 (2002).
- [232] J. Graetz, A. Hightower, C. C. Ahn, R. Yazami, P. Rez, and B. Fultz, Journal Of Physical Chemistry B **106**, 1286 (2002).
- [233] J. Muth, J. Lee, I. Shmagin, R. Kolbas, H. Casey, B. Keller, U. Mishra, and S. DenBaars, Applied Physics Letters **71**, 2572 (1997).
- [234] J. Muth, J. Brown, M. Johnson, Z. Yu, R. Kolbas, J. Cook, and J. Schetzina, MRS Internet Journal of Nitride Semiconductor Research **4**, (1999).
- [235] M. Abbate, J. C. Fuggle, A. Fujimori, L. H. Tjeng, C. T. Chen, R. Potze, G. A. Sawatzky, H. Eisaki, and S. Uchida, Physical Review B **47**, 16124 (1993).
- [236] L. A. Montoro, M. Abbate, and J. M. Rosolen, Journal Of The Electrochemical Society **147**, 1651 (2000).
- [237] I. Nakai, K. Takahashi, Y. Shiraishi, T. Nakagome, and F. Nishikawa, Journal Of Solid State Chemistry **140**, 145 (1998).
- [238] M. Balasubramanian, X. Sun, X. Q. Yang, and J. McBreen, Journal Of The Electrochemical Society **147**, 2903 (2000).
- [239] C. Wolverton and A. Zunger, Physical Review Letters **81**, 606 (1998).

# Anhang



## Publikationen

W. Jaegermann, D. Tonti, A. Thißen, D. Ensling, Q.-H. Wu, F. J. Fernandez-Madrigal, C. Pettenkofer, *Thin Film Intercalation Compounds: UHV Deposition and Changes of Electronic Structure* in „New Trends in Intercalation Compounds for Energy Storage Conversion“, K. Zaghib, C. M. Julien, and J. Prakash (Ed.), S. 561, Proc. ECS, PV2003-20, ISBN 1-56677-403-9, Paris 2003

D. Ensling, F. J. Fernandez-Madrigal, A. Thißen, W. Jaegermann, *Influence of the Preparation conditions on the Sample Stoichiometry and the Electronic Structure of thin  $\text{LiCoO}_2$  Films Deposited by Magnetron Sputtering* in „New Trends in Intercalation Compounds for Energy Storage Conversion“, K. Zaghib, C. M. Julien, and J. Prakash (Ed.), S. 585, Proc. ECS, PV2003-20, ISBN 1-56677-403-9, Paris 2003

Q.-H. Wu, D. Ensling, F. J. Fernandez-Madrigal, A. Thißen, W. Jaegermann, *A Model for the Correlation of solid State energies and Potentials of Sodium Intercalated  $\text{V}_2\text{O}_5$  Thin Films with the Battery Voltage* in „New Trends in Intercalation Compounds for Energy Storage Conversion“, K. Zaghib, C. M. Julien, and J. Prakash (Ed.), S. 611, Proc. ECS, PV2003-20, ISBN 1-56677-403-9, Paris 2003

D. Ensling, A. Thißen, Y. Gassenbauer, A. Klein, W. Jaegermann, *In-situ preparation and analysis of functional oxides*, Adv. Eng. Mat. 7 (2005) 945

A. Thißen, D. Ensling, F. J. Fernandez Madrigal, W. Jaegermann, R. Alcantara, P. Lavela, J. L. Tirado, *Photoelectron spectroscopic study of the reaction of Li and Na with  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$* , Chem. Mater. 17 (2005) 5202



# Danksagung

An dieser Stelle möchte ich allen danken, die mich bei der Erstellung dieser Arbeit unterstützt haben.

An erster Stelle danke ich Prof. Wolfram Jaegermann für die Ermöglichung dieser Promotionsarbeit und die vielen anregenden Diskussionen, die immer wieder neue Denkanstöße lieferten und zum Gedeihen dieser Arbeit beigetragen haben.

Einen ganz besonderen Dank möchte ich Dr. Andreas Thißen aussprechen für die hervorragende Betreuung meiner Promotionsarbeit und nicht zuletzt für den Spaß an und bei der Arbeit, der selbst bei unseren zahlreichen Messzeiten - trotz der teilweise äußerst anstrengenden und zermürenden Bedingungen - aufkam. Ohne seine fachliche Kompetenz, seine unermüdliche Unterstützung sowie seine menschlichen Qualitäten wäre die Arbeit in dieser Form nicht möglich gewesen.

Bedanken möchte ich mich bei PD Dr. Andreas Klein für die Möglichkeit der Mitnutzung der UHV-Kammern für die Kathodenzerstäubung und die elektrische Charakterisierung sowie die Zusammenarbeit und die hilfreichen fachlichen Ratschläge bei der Planung und dem Aufbau dieser Anlagen.

Dank gilt Dr. Javier Fernandez-Madrigal und Dr. Massimiliano Liberatore für die Heranführung an die elektrochemischen Messungen und die Unterstützung bei den Synchrotron-Messzeiten. Ferner bedanke ich mich bei Patrick Hoffmann, Prof. Dieter Schmeisser, Dr. Ralf Hunger and Dr. Christian Pettenkofer für die Betreuung bei den Synchrotron-Messzeiten bei BESSY II.

Für die Durchführung des Großteils der Raman-Experimente möchte ich Dr. Javier Fernandez-Madrigal danken sowie Prof. Lendel am Institut für Chemische Technologien und Analytik der TU-Wien für die zur Verfügungstellung des Raman-Spektrometers. In diesem Zusammenhang danke ich Prof. Rudolf Feile für die wertvollen Ratschläge zur Durchführung dieser Experimente.

Ferner möchte ich mich bei Dr. Aline Hepp für die Durchführung der optischen Messungen bedanken.

Prof. Horst Hahn danke ich für die Zurverfügungstellung des Röntgendiffraktome-

ters des Fachgebiets Dünne Schichten und Dr. Helmut Ehrenberg für seine hilfreichen Tipps bei der Rietveld-Verfeinerung der Daten.

Darüber hinaus bin ich der DFG (Graduiertenkolleg and SFB595) und der EU für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit dank schuldig.

Bei allen weiteren Arbeitskollegen und Freunden bedanke ich mich für das überaus angenehme Arbeitsklima und ihre Hilfsbereitschaft bei allen großen und kleinen Problemen. Unsere gemeinsame Zeit wird mir in guter Erinnerung bleiben.

Nicht zuletzt möchte ich meiner Familie besonders herzlich für das Verständnis sowie die großartige Unterstützung in allen Lebenslagen danken sowie meiner Freundin Julia die mir immer zur Seite stand und bei der ich Kraft für weitere Aufgaben sammeln konnte. Ihr habt mir immer den nötigen Rückhalt und liebevolle Geduld entgegengebracht, vor allem in den anstrengenden und stressigen Phasen dieser Arbeit.

## Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Dissertation selbständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.

David Ensling

Darmstadt, den 07. Juli 2006





# Lebenslauf

## Persönliche Daten

David Ensling

Geb. am 05.02.1976 in Darmstadt

## Lebenslauf

1982–1986	Besuch der Heinrich-Hoffmann-Schule (Grundschule) in Darmstadt.
1986–1988	Besuch der Mornewegschule (Förderstufe) in Darmstadt.
1988–1995	Besuch der Viktoriaschule (Gymnasium) in Darmstadt. Erlangter Abschluss: Abitur
1995–1996	Zivildienst in den Nieder-Ramstädter-Heimen (Schwerstbehinderten-Betreuung).
01.10.1996	Beginn des Studiums der Materialwissenschaften an der Technischen Universität Darmstadt.
30.09.1998	Abschluss des Vordiploms.
29.12.2001	Abschluss des Hauptstudiums als Diplom-Ingenieur der Materialwissenschaften. Thema der experimentellen Diplomarbeit im Fachgebiet Oberflächenforschung des Fachbereichs Materialwissenschaften unter Betreuung von Dr. Th. Mayer: <i>Hochauflösende Photoelektronenspektroskopische zur Untersuchung nasschemisch hergestellter Pt/n-GaAs-Schottky-Kontakte.</i>

## VIII

01.01.2002	Beginn der Promotionsarbeit im Fachgebiet Oberflächenforschung ausgeführt unter der Leitung von Dr. A. Thißen und Prof. W. Jaegermann.
2002–2004	Förderung der Promotionsarbeit durch ein Stipendium des Landes Hessen.
2005–2006	Wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Technischen Universität Darmstadt im Fachbereich Material- und Geowissenschaften, Fachgebiet Oberflächenforschung bei Prof. Dr. W. Jaegermann.

Darmstadt, 07.07.2006